

# Patent <sup>[19]</sup>

[11] Patent Number: 06228380

[45] Date of Patent: Aug. 16, 1994

## [54] CYCLOOLEFIN POLYMER COMPOSITION

[21] Appl. No.: 05014292 JP05014292 JP

[22] Filed: Jan. 29, 1993

[51] Int. Cl.<sup>5</sup> C08L02308; C08L04500; C08L06500

## [57] ABSTRACT

**PURPOSE:** To obtain a compsn. having improved impact strength, transparency, and heat resistance by compounding two specific cycloolefin random copolymers.

**CONSTITUTION:** The compsn. is prepd. by compounding 8-40wt.% cycloolefin polymer which is a random copolymer obtd. by copolymerizing a 2C or higher -olefin, a cycloolefin of formula I or II, and a diene compd. if necessary or is a ring-opening polymer of the cycloolefin or a hydrogenation product thereof and has an intrinsic viscosity ( $\eta_{inh}$ , 135°C, in decalin) of 0.5-5.0dl/g, a glass transition point (T<sub>g</sub>, DSC) lower than 150°C, a content of cycloolefin units of 3mol% or higher, and a refractive index (D, 25°C) of 1.500-1.650 with 92-60wt.% cycloolefin polymer which is the cycloolefin random copolymer, the ring-opening polymer, or the hydrogenation product and has an  $\eta_{inh}$  of 0.1-5.0dl/g, a T<sub>g</sub> of 70°C or higher, and an  $\eta_{inh}$  of 1.500-1.650. The two kinds of cycloolefin polymer are selected so that the difference ( $\Delta n$ ) in refractive index ( $n_D$ ) between them is 0.015 or lower.

\*\*\*\*\*

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-228380

(43) 公開日 平成6年(1994)8月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 23/08	L C D	7107-4 J		
45/00	L K B	7921-4 J		
65/00	L N Y	8215-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 54 頁)

(21) 出願番号 特願平5-14292

(22) 出願日 平成5年(1993)1月29日

(71) 出願人 000005887

三井石油化学工業株式会社

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

(72) 発明者 阿 部 吉 晴

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(72) 発明者 相 根 敏 裕

山口県玖珂郡和木町和木六丁目1番2号

三井石油化学工業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

(54) 【発明の名称】 環状オレフィン系重合体組成物

(57) 【要約】

【構成】 極限粘度  $[\eta]$  が  $0.5 \sim 5.0 \text{ dl/g}$  であり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $15^\circ\text{C}$  未満であり、屈折率  $n_D$  (A) が  $1.500 \sim 1.650$  である環状オレフィン系重合体 [A] と、極限粘度  $[\eta]$  が  $0.1 \sim 5.0 \text{ dl/g}$  であり、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $70^\circ\text{C}$  以上であり、屈折率  $n_D$  (B) が  $1.500 \sim 1.650$  である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との差  $\Delta n_D = |n_D (A) - n_D (B)|$  が  $0.015$  以下であり、[A] / [B] (重量比) が  $8/92 \sim 40/60$  である環状オレフィン系重合体組成物。

【効果】 耐衝撃性、透明性、耐熱性に優れ、しかもこれらのバラスに優れている。

1

2

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項1】 [A-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[A-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

[A-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0 dl/gであり、DSCにより測定したガラス転移温度(Tg)が15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位の含量が3モル%以上であり、25℃で測定した屈折率 $n_D$ (A)が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [A] と、

## [B-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状

\*オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

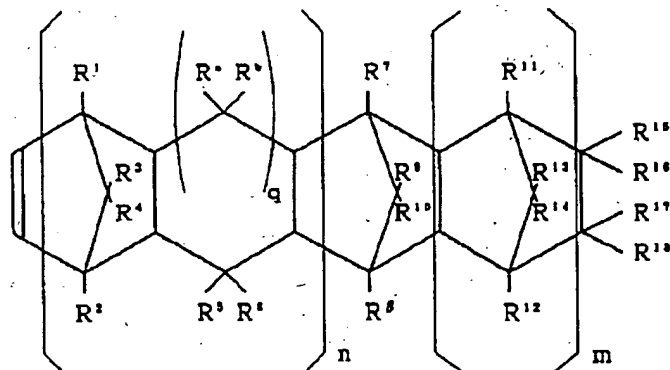
[B-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

[B-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.1~5.0 dl/gであり、DSCにより測定したガラス転移温度(Tg)が70℃以上であり、25℃で測定した屈折率 $n_D$ (B)が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率 $n_D$ (A)と、環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率 $n_D$ (B)との差 $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$ が0.015以下であり、

[A] / [B] (重量比) が8/92~40/60であることを特徴とする環状オレフィン系重合体組成物：

## [化1]

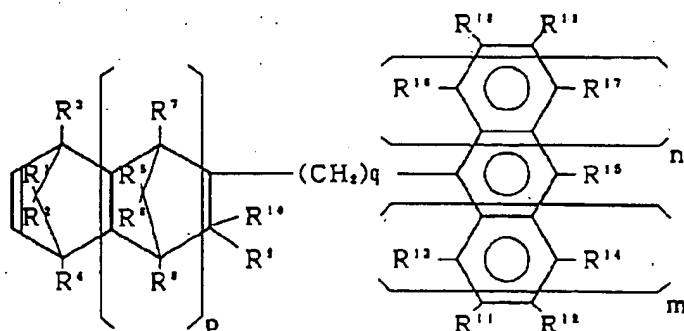


... [I]

(式 [I] 中、nは0または1であり、mは0または正の整数であり、qは0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^*$  および $R^*$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{16} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か※

※つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また $R^{16}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい)、

## [化2]



... [II]

(式 [II] 中、pおよびqは0または1以上の整数であり、mおよびnは0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{18}$ は

それぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{16}$  と  $R^{12}$  または  $R^{16}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。

【請求項2】 [A-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 上記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[A-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

[A-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が0.5~5.0 dl/g であり、DSCにより測定したガラス転移温度 (Tg) が15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位の含量が3モル%以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [A] と、

\* [B-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[B-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

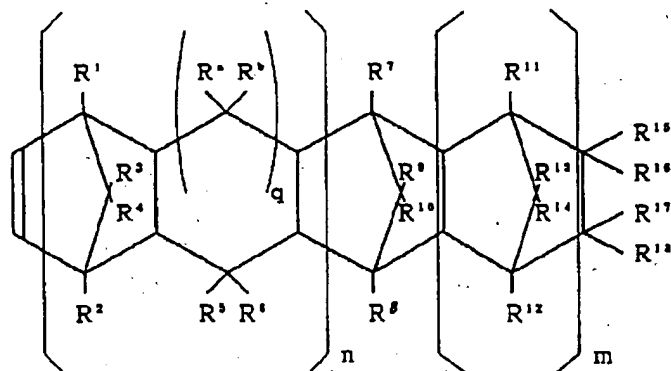
[B-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が0.1~5.0 dl/g であり、DSCにより測定したガラス転移温度 (Tg) が70℃以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (B) が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との差  $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$  が0.015以下であり、

[A] / [B] (重量比) が8/92~40/60である環状オレフィン系重合体組成物を、

有機過酸化物および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下にラジカル反応させてなる環状オレフィン系重合体組成物：

【化3】



... [I]

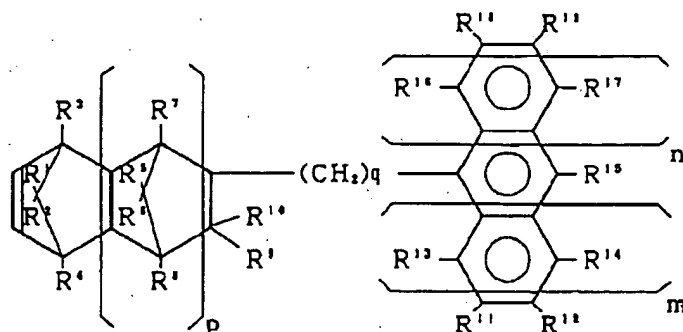
(式 [I] 中、 $n$  は0または1であり、 $m$  は0または正の整数であり、 $q$  は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^1$  および  $R^5$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{16} \sim R^{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か

つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{16}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい)、

【化4】

5

6



... [II]

(式 [II] 中、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{16}$  と  $R^{12}$  または  $R^{16}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)。

【請求項 3】 [A-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.5~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位の含量が 3 モル% 以上であり、2 \*

\* 5℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) が 1.500~1.650 である環状オレフィン系重合体 [A] と、

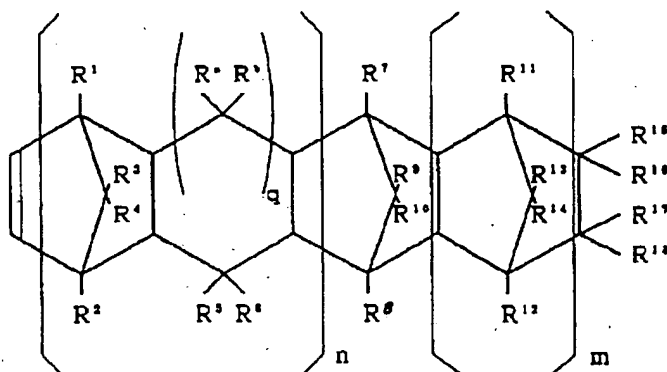
[B-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.1~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 70℃以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (B) が 1.500~1.650 である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との差  $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$  が 0.015 以下であり、

[A] / [B] (重量比) が 8/92~40/60 であることを特徴とする環状オレフィン系重合体組成物：

【化 5】

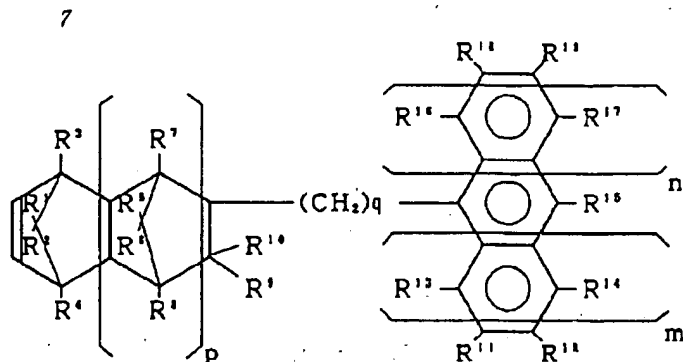


... [I]

(式 [I] 中、 $n$  は 0 または 1 であり、 $m$  は 0 または正の整数であり、 $q$  は 0 または 1 であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^a$  および  $R^b$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か

つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい)。

【化 6】



... [II]

(式 [II] 中、p および q は 0 または 1 以上の整数であり、m および n は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{12}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)。

【請求項 4】 [A-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.5~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位の含量が 3 モル% 以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) が 1.500~1.65\*

\* 0 である環状オレフィン系重合体 [A] と、

[B-1]

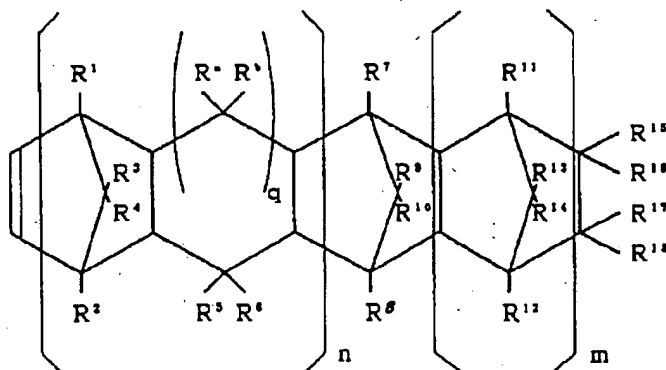
(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.1~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 70℃以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (B) が 1.500~1.650 である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との差  $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$  が 0.015 以下であり、

[A] / [B] (重量比) が 8/92~40/60 である環状オレフィン系重合体組成物を、

有機過酸化化合物および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下にラジカル反応させてなる環状オレフィン系重合体組成物：

[化 7]

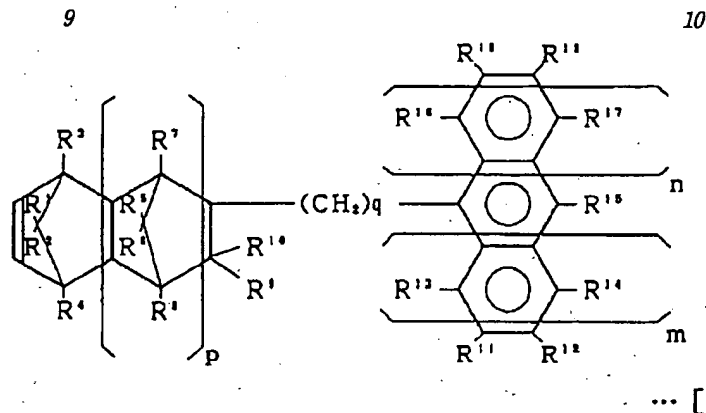


... [I]

(式 [I] 中、n は 0 または 1 であり、m は 0 または正の整数であり、q は 0 または 1 であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^a$  および  $R^b$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か

つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい)。

[化 8]



(式 [II] 中、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{19}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{16}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)。

【請求項5】 [A-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)下記式 [I] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0dl/gであり、DSCにより測定したガラス転移温度(T<sub>g</sub>)が15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位30の含量が3モル%以上であり、25℃で測定した屈\*

\*折率 $n_D$  (A) が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [A] と、

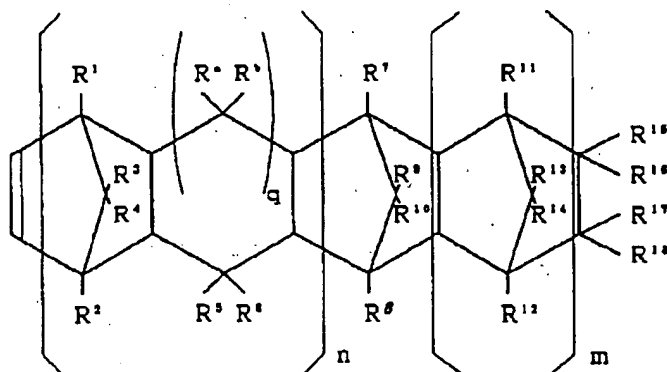
[B-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.1~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 70℃以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (B) が 1.500~1.650 である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、  
環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との  
差  $\Delta n_D = |n_D (A) - n_D (B)|$  が 0.015 以下  
であり、

[A] / [B] (重量比) が 8 / 92 ~ 40 / 60 であることを特徴とする環状オレフィン系重合体組成物。

【化9】



... [I]

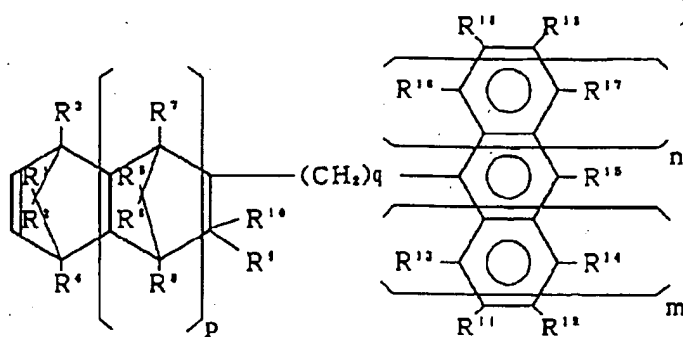
(式 [I] 中、 $n$  は 0 または 1 であり、 $m$  は 0 または正の整数であり、 $q$  は 0 または 1 であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^1$  および  $R^2$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か

つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい。

【化10】

II

12



... [II]

(式 [II] 中、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{19}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{13}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)。

【請求項 6】 [A-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.5~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位 30 の含量が 3 モル% 以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) が 1.500~1.650 である環状オレ\*

\*フィン系重合体 [A] と、

[B-1]

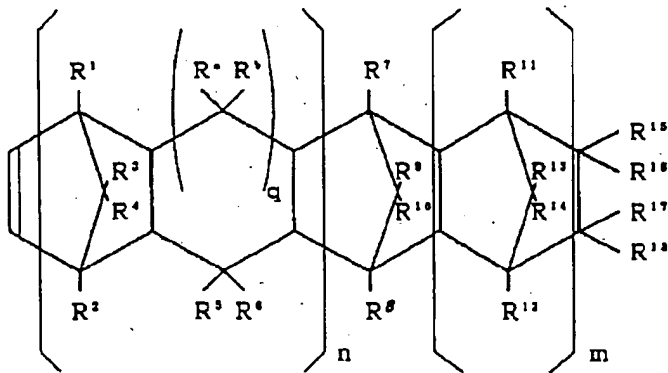
(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度  $[\eta]$  が 0.1~5.0 dl/g であり、DSC により測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) が 70℃以上であり、25℃で測定した屈折率  $n_D$  (B) が 1.500~1.650 である環状オレフィン系重合体 [B] とからなり、

環状オレフィン系重合体 [A] の屈折率  $n_D$  (A) と、環状オレフィン系重合体 [B] の屈折率  $n_D$  (B) との差  $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$  が 0.015 以下であり、

[A] / [B] (重量比) が 8/92~40/60 である環状オレフィン系重合体組成物を、

有機過酸化物および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下にラジカル反応させてなる環状オレフィン系重合体組成物：

[化 11]



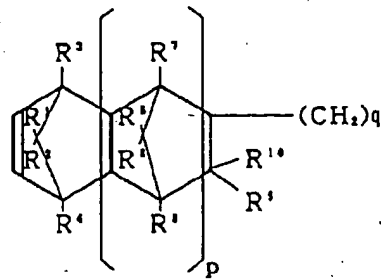
... [I]

(式 [I] 中、 $n$  は 0 または 1 であり、 $m$  は 0 または正の整数であり、 $q$  は 0 または 1 であり、 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^9$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$  は、互いに結合して単環または多環を形成していてもよく、か

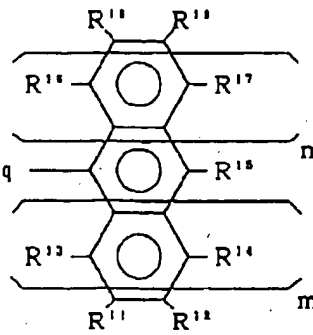
つ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また  $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい)。

[化 12]

13



14



... [II]

(式 [II] 中、 $p$  および  $q$  は 0 または 1 以上の整数であり、 $m$  および  $n$  は 0、1 または 2 であり、 $R^1 \sim R^{16}$  はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$  または  $R^{10}$  が結合している炭素原子と、 $R^{18}$  が結合している炭素原子または  $R^{11}$  が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数 1~3 のアルキレン基を介して結合していてもよく、また  $n=m=0$  のとき、 $R^{15}$  と  $R^{12}$  または  $R^{15}$  と  $R^{19}$  とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい)。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】本発明は、環状オレフィン系重合体組成物に関し、さらに詳しくは、耐衝撃性、透明性、耐熱性に優れ、かつこれらのバランスに優れた環状オレフィン系重合体組成物に関する。

【0002】

【発明の技術的背景】本出願人は先に、エチレンとテトラシクロドデセンなどの環状オレフィン類とを共重合させて得られる環状オレフィン系ランダム共重合体が、透明性に優れ、しかも、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性、耐溶剤性、誘電特性、剛性のバランスのとれた合成樹脂であり、かつ、光学メモリディスクや光学ファイバーなどの光学材料の分野において優れた性能を発揮することを見出し、すでに特開昭60-168708号公報、特開昭61-98780号公報、特開昭61-115912号公報、特開昭61-115916号公報、特開昭61-120816号公報、特開昭62-252407号公報に提案している。またこれらの公報に記載されている環状オレフィン系ランダム共重合体は、構造材料の分野においても優れた性能を発揮することが知られている。

【0003】しかしながら、これらの環状オレフィン系共重合体は、耐熱性、剛性に優れるものの、耐衝撃性の改良の余地があり、これらの環状オレフィン系共重合体が具備している透明性を保持しつつ、さらに耐衝撃性の向上が求められている。

【0004】また、本出願人は、特定の軟化温度 ( $T_M$  50

A) を有する環状オレフィン系ランダム共重合体と特定の  $\alpha$ -オレフィン系弾性共重合体とからなる組成物が、耐熱性、耐熱老化性、耐薬品性などの優れた特性を損なうことなく、耐衝撃性の改良された樹脂となることを見出し、すでに特開平1-163241号公報に提案している。

【0005】また、本出願人は、耐衝撃性が改良された環状オレフィン系重合体組成物として、特定の環状オレフィン系ランダム共重合体と、特定の軟質共重合体とを、有機過酸化物の存在下で反応させて得られる生成物からなる環状オレフィン系共重合体組成物を、すでに特開平2-167318号公報に提案している。

【0006】しかしながら、特開平1-163241号公報、特開平2-167318号公報に提案されている環状オレフィン系重合体組成物は、耐衝撃性が改良されているものの、透明性が必ずしも十分とはいえず、改良の余地があった。

【0007】そこで、本発明者らは、特定のガラス転移温度を有しかつ特定の屈折率および屈折率差を有する2種類の環状オレフィン系重合体からなる環状オレフィン系重合体組成物さらにはこの組成物を有機過酸化物を用い、必要に応じてラジカル重合性多官能単量体を添加して、ラジカル的に反応させて得られる環状オレフィン系重合体組成物が、耐衝撃性、透明性、耐熱性のバランスに優れていることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

【発明の目的】本発明は、耐衝撃性、透明性、耐熱性に優れ、かつこれらのバランスにも優れた環状オレフィン系重合体組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【発明の概要】本発明に係る環状オレフィン系重合体組成物は、

[A-1]

(i) 炭素数 2 以上の  $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも 1 種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[A-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なく

15

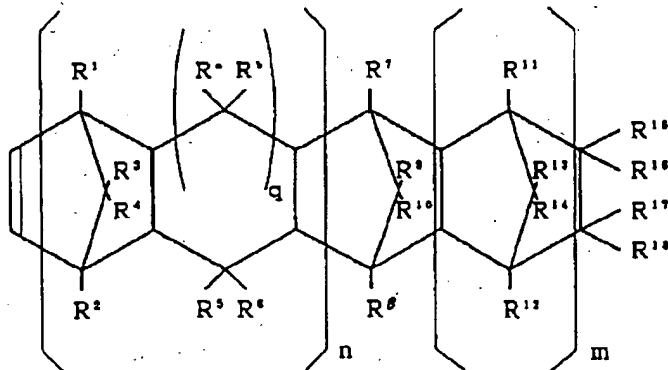
とも1種の環状オレフィンの開環重合体

[A-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であって、135℃のデカリン中での極限粘度 $[\eta]$ が0.5~5.0 dl/gであり、DSCにより測定したガラス転移温度( $T_g$ )が15℃未満であり、環状オレフィンから誘導される構成単位の含量が3モル%以上であり、25℃で測定した屈折率 $n_D$ (A)が1.500~1.650である環状オレフィン系重合体 [A] と、

[B-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[B-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも\*



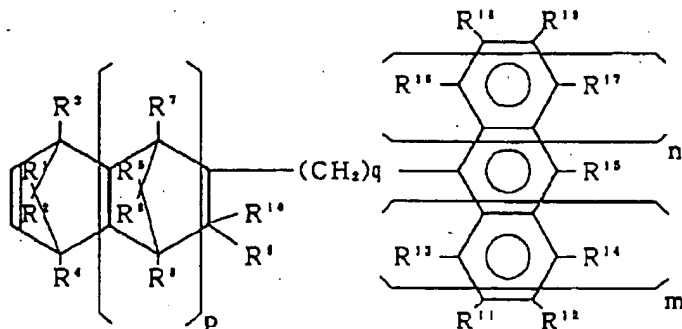
... [I]

[0011] (式 [I] 中、 $n$ は0または1であり、 $m$ は0または正の整数であり、 $q$ は0または1であり、 $R^1 \sim R^{18}$ ならびに $R^*$ および $R^b$ は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基であり、 $R^{15} \sim R^{18}$ は、互いに結合して単環または多環を形成してい※

30※でもよく、かつ該単環または多環が二重結合を有していてもよく、また $R^{15}$ と $R^{16}$ とで、または $R^{17}$ と $R^{18}$ とでアルキリデン基を形成していてもよい)、

[0012]

[化14]



... [II]

[0013] (式 [II] 中、 $p$ および $q$ は0または1以上の整数であり、 $m$ および $n$ は0、1または2であり、 $R^1 \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に水素原子、ハロゲン原子、脂肪族炭化水素基、脂環族炭化水素基、芳香族炭化水素基またはアルコキシ基であり、 $R^9$ または $R^{10}$ が結合し

50 ている炭素原子と、 $R^{18}$ が結合している炭素原子または $R^{11}$ が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよく、また $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$ と $R^{12}$ または $R^{15}$ と $R^{19}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成

していてもよい)。

【0014】このような環状オレフィン系重合体組成物、さらにはこの環状オレフィン系重合体組成物を有機過氧化物および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下に、ラジカル的に反応させてなる環状オレフィン系重合体組成物は、優れた耐衝撃性、透明性および耐熱性を有している。

【0015】また本発明では、環状オレフィン系重合体組成物は、環状オレフィン系重合体 [A] および環状オレフィン系重合体 [B] は、

[A-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)上記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体であることが好ましい。

【0016】さらに環状オレフィン系重合体 [A] は、炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、上記式 [II] で表される環状オレフィンとのランダム共重合体であることが特に好ましく、環状オレフィン系重合体 [B] は、炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、上記式 [I] で表される環状オレフィンのランダム共重合体であることが特に好ましい。

【0017】

【発明の具体的説明】以下、本発明に係る環状オレフィン系重合体組成物について説明する。なお、本発明において「重合体」という語は単独重合体のみならず共重合体を包含した意で用いられることがあり、また「重合」という語は、単独重合のみならず、共重合を包含した意で用いられることがある。

【0018】本発明に係る環状オレフィン系重合体組成物は、下記 [A-1]、[A-2] および [A-3] からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体 [A] と、

[A-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[A-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

[A-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物

下記 [B-1]、[B-2] および [B-3] からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体 [B] とから形成されている。

[B-1]

(i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii)下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体

[B-2] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体

[B-3] 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物

本発明で用いられる環状オレフィン系ランダム共重合体 [A-1] および環状オレフィン系ランダム共重合体 [B-1] は、いずれも (i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンと、(ii) 下記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて、(iii) ジエンとを共重合して得られる環状オレフィン系ランダム共重合体である。

【0019】環状オレフィン系ランダム共重合体 [A-1] および環状オレフィン系ランダム共重合体 [B-1] を共重合する際に用いられる (i) 炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20の $\alpha$ -オレフィンが挙げられる。これらのうち、特にエチレンが好ましく用いられる。

【0020】環状オレフィン系ランダム共重合体 [A-1] および環状オレフィン系ランダム共重合体 [B-1] を共重合する際に用いられる (ii) 環状オレフィンは、下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンである。

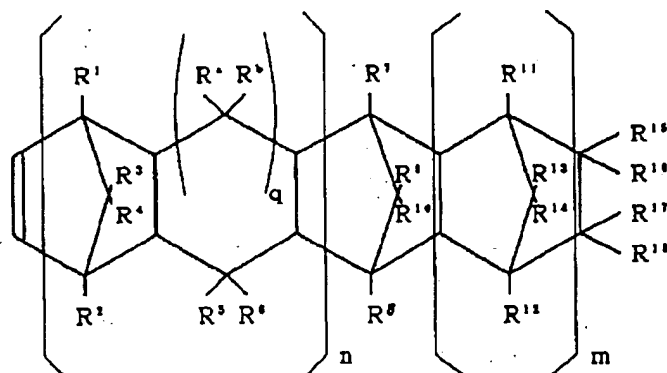
【0021】以下に、下記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンについて具体的に説明する。

【0022】

【化15】

19

20



... [I]

【0023】式 [I] 中、 $n$  は 0 または 1 であり、 $m$  は 0 または正の整数であり、 $q$  は 0 または 1 である。なお  $q$  が 1 の場合には、 $q$  を用いて表される環は員環となり、 $q$  が 0 の場合にはこの環は 5 員環となる。

【0024】 $R^1 \sim R^{18}$  ならびに  $R^9$  および  $R^{10}$  は、それぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子または炭化水素基である。ここで、ハロゲン原子は、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはヨウ素原子である。

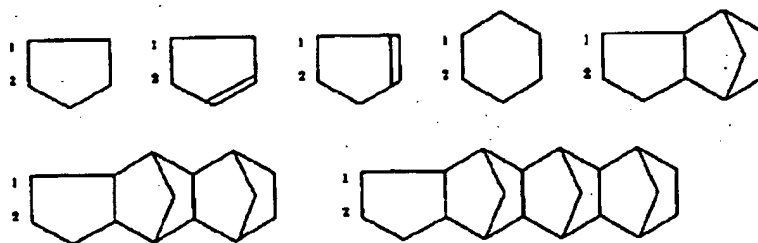
【0025】また炭化水素基としては、通常、炭素原子数 1~20 のアルキル基、炭素原子数 1~20 のハロゲン化アルキル基、炭素原子数 3~15 のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基など\*

\*が挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0026】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としてはフェニル基、ナフチル基などが挙げられる。さらに上記式 [I] において、 $R^{15}$  と  $R^{16}$  とが、 $R^{17}$  と  $R^{18}$  とが、 $R^{15}$  と  $R^{17}$  とが、 $R^{16}$  と  $R^{18}$  とが、 $R^{15}$  と  $R^{18}$  とが、あるいは  $R^{16}$  と  $R^{17}$  とがそれぞれ結合して (互いに共同して)、単環または多環の基を形成していてもよく、しかもこのようにして形成された単環または多環が二重結合を有していてもよい。ここで形成される単環または多環としては、具体的に以下のようなものが挙げられる。

【0027】

【化16】



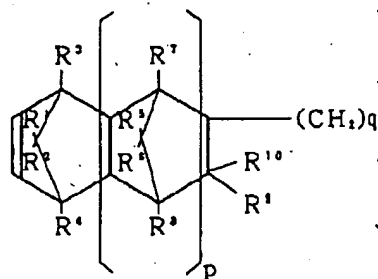
【0028】なお上記例示において、1 または 2 の番号を賦した炭素原子は、式 [I] においてそれぞれ  $R^{15}$  ( $R^{16}$ ) または  $R^{17}$  ( $R^{18}$ ) が結合している炭素原子を表す。また、 $R^{15}$  と  $R^{16}$  とで、または  $R^{17}$  と  $R^{18}$  とでアルキリデン基を形成していてもよい。このようなアルキリデン基は、通常は炭素原子数 2~20 のアルキリデ

ン基であり、このようなアルキリデン基の具体的な例としては、エチリデン基、プロピリデン基およびイソプロピリデン基が挙げられる。

【0029】

【化17】

21



【0030】式【I】中、 $p$ および $q$ は0または正の整数であり、 $m$ および $n$ は0、1または2である。また、 $R^1 \sim R^{10}$ はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基またはアルコキシ基である。

【0031】ここでハロゲン原子は、上記式【I】中のハロゲン原子と同じである。また炭化水素基としては、通常、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数3~15のシクロアルキル基または芳香族炭化水素基が挙げられる。より具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、アミル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、ドデシル基およびオクタデシル基などが挙げられる。これらアルキル基はハロゲン原子で置換されていてもよい。

【0032】シクロアルキル基としては、シクロヘキシル基が挙げられ、芳香族炭化水素基としては、アリール基、アラルキル基などが挙げられ、具体的には、フェニル基、トリル基、ナフチル基、ベンジル基、フェニルエチル基などが挙げられる。

20

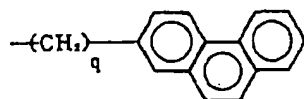
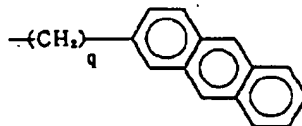
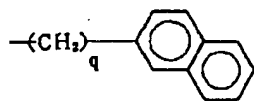
...【II】

\*【0033】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基などが挙げられる。ここで、 $R^9$ および $R^{10}$ が結合している炭素原子と、 $R^{13}$ が結合している炭素原子または $R^{11}$ が結合している炭素原子とは、直接あるいは炭素原子数1~3のアルキレン基を介して結合していてもよい。すなわち、上記二つの炭素原子がアルキレン基を介して結合している場合には、 $R^9$ と $R^{13}$ とが、または、 $R^{10}$ と $R^{11}$ とが互いに共同して、メチレン基( $-\text{CH}_2-$ )、エチレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )またはプロピレン基( $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ )の内のいずれかのアルキレン基を形成している。

【0034】さらに、 $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$ と $R^{12}$ または $R^{15}$ と $R^{19}$ とは互いに結合して単環または多環の芳香族環を形成していてもよい。具体的には、 $n=m=0$ のとき、 $R^{15}$ と $R^{12}$ とにより形成される以下のような芳香族環が挙げられる。

【0035】

【化18】



【0036】ここで、 $q$ は式【II】における $q$ と同じである。上記のような式【I】または【II】で表される環状オレフィンとしては、具体的には、ビスシクロ-2-ヘプテン誘導体（ビスシクロヘプト-2-エン誘導体）、トリシクロ-3-デセン誘導体、トリシクロ-3-ウンデセン誘導体、テトラシクロ-3-ドデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロペンタデカジエン誘導体、ペンタシクロ-3-ペンタデセン誘導体、ペンタシクロ-4-ヘキサデセン誘導体、ペンタシクロ-3-ヘキサデセン誘導体、ヘキサシクロ-4-ヘプタデセン誘導体、ヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-4-

40

エイコセン誘導体、ヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体、オクタシクロ-5-ドコセン誘導体、ノナシクロ-5-ペンタコセン誘導体、ノナシクロ-6-ヘキサコセン誘導体、シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物、1,4-メタノ-1,4,4a,9a-テトラヒドロフルオレン誘導体、1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a-ヘキサヒドロアントラセン誘導体などが挙げられる。

【0037】以下に、上記のような式【I】または【II】で表される環状オレフィンの具体的な例を示す。

【0038】

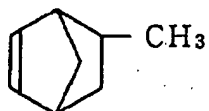
【化19】

23

24

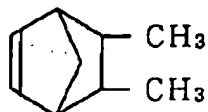


ビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン



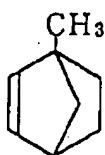
6-メチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



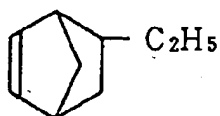
5, 6-ジメチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



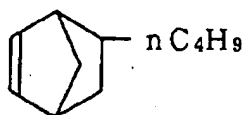
1-メチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



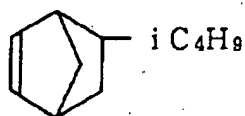
6-エチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



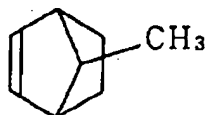
6-n-ブチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



6-イソブチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



7-メチルビスクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン

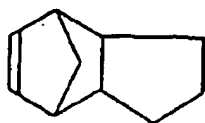
などのビスクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン誘導体 ;

[0039]

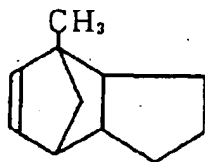
40 [化20]

25

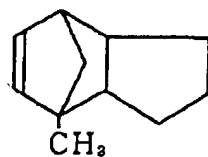
26



トリシクロ

[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

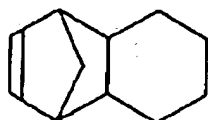
2-メチルトリシクロ

[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

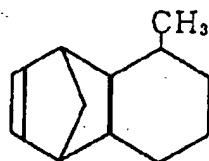
5-メチルトリシクロ

[4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン

などのトリシクロ [4.3.0.1<sup>2,5</sup>]-3-デセン誘導体；



トリシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン

10-メチルトリシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン

などのトリシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>]-3-ウンデセン誘導体；

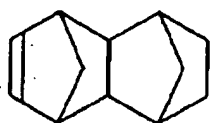
[0040]

[化21]

(15)

特開平6-228380

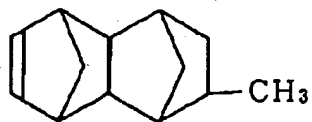
27



テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

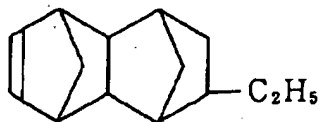
-3-ドデセン

28



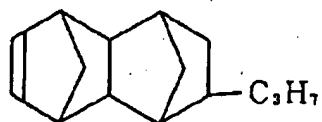
8-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



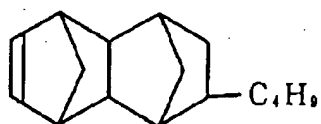
8-エチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



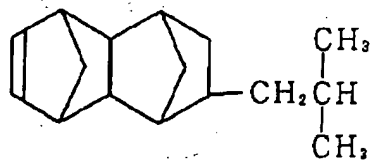
8-プロピルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-ブチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-イソブチルテトラシクロ

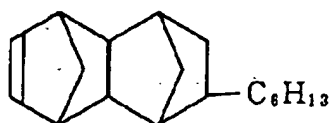
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

[0041]

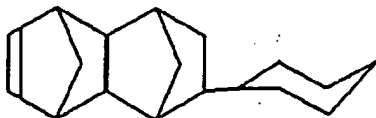
[化22]

29

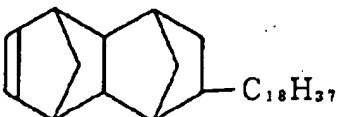
30



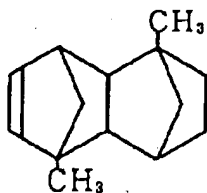
8-ヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

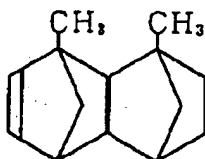
8-シクロヘキシルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

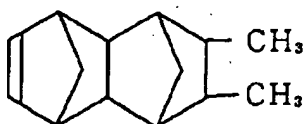
8-ステアリルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

5,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

2,10-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

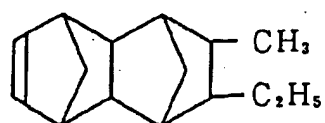
8,9-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>7.10</sup>]-3-ドデセン

[0042]

[化23]

31

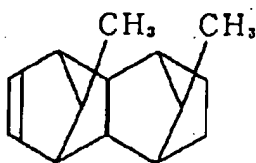


32

8-エチル-9-メチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

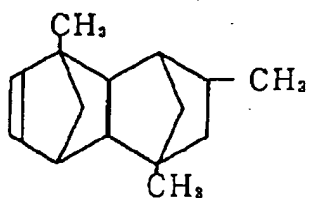
-3-ドデセン



11,12-ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

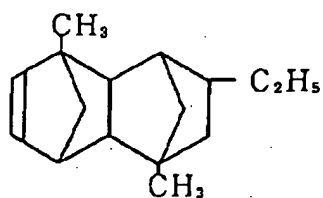
-3-ドデセン



2,7,9-トリメチルテトラシクロ

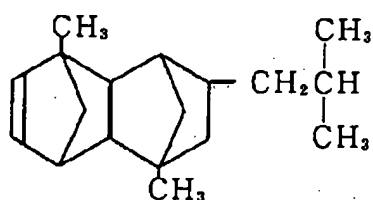
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン



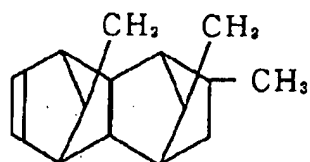
2,7-ジメチル-9-エチル

テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

9-イソブチル-2,7-ジメチル

テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

9,11,12-トリメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

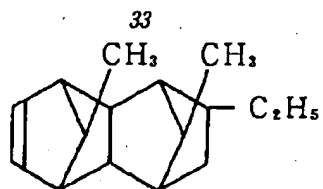
-3-ドデセン

[化24]

[0043]

(18)

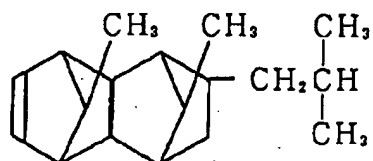
特開平6-228380



9-エチル-11,12-ジメチルテトラ

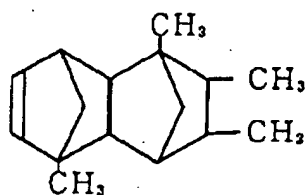
シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン



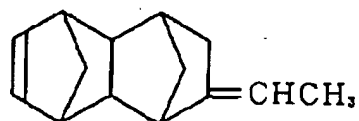
9-イソブチル-11,12-

ジメチルテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

5,8,9,10-テトラメチル

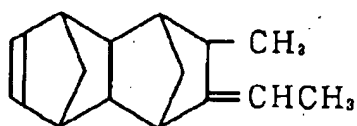
テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン

8-エチリデンテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

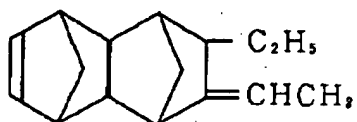
-3-ドデセン



8-エチリデン-9-メチルテトラ

シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン



8-エチリデン-9-エチルテトラ

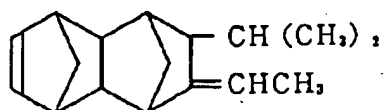
シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン

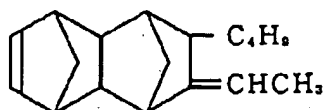
[0044]

[化25]

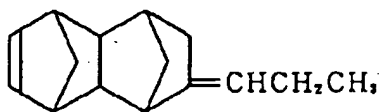
35



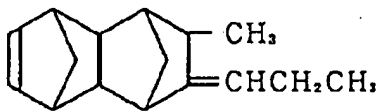
8-エチリデン-9-イソプロピルテトラ  
シクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



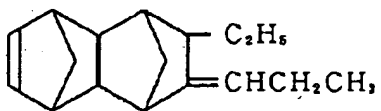
8-エチリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



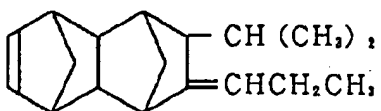
8-n-プロピリデンテトラシクロ  
シクロ [4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



8-n-プロピリデン  
-9-メチルテトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン



8-n-プロピリデン  
-9-エチルテトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

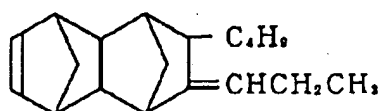


8-n-プロピリデン-9-イソプロピル  
テトラシクロ  
[4. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

[0045]

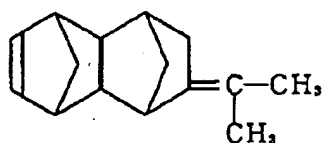
[化26]

37

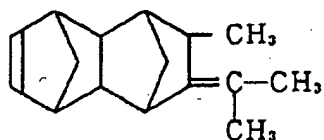


8-n-プロピリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

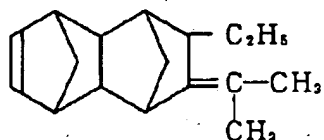
38



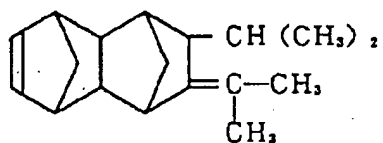
8-イソプロピリデンテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン



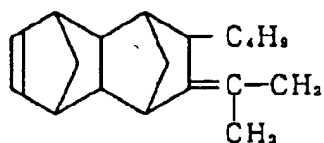
8-イソプロピリデン  
-9-メチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン  
-9-エチルテトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



8-イソプロピリデン-9-イソプロピル  
テトラシクロ  
[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン



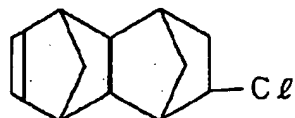
8-イソプロピリデン-9-ブチルテトラ  
シクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]  
-3-ドデセン

【0046】

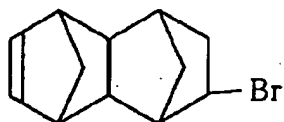
【化27】

39

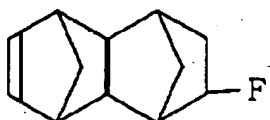
40



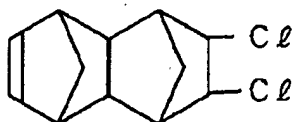
8-クロロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ブロモテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

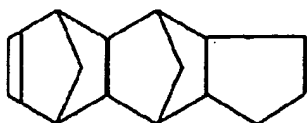
8-フルオロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8,9-ジクロロテトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

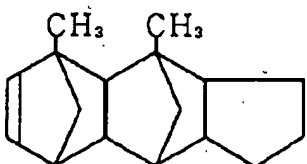
などのテトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン誘導体；



ペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

-4-ペンタデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,13</sup>]

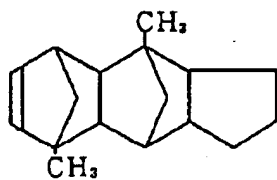
-4-ペンタデセン

[0047]

[化28]

41

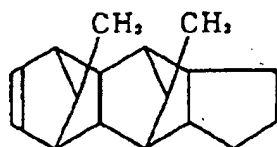
42



1,6-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>8.12</sup>]

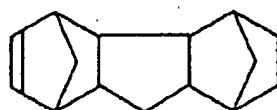
-4-ペンタデセン



1,4,15-ジメチルペンタシクロ

[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>8.12</sup>]

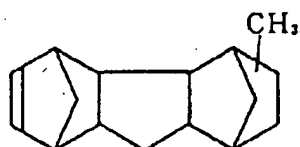
-4-ペンタデセン

などのペンタシクロ [6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>8.12</sup>] -4-ペンタデセン誘導体；

ペンタシクロ

[7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>]

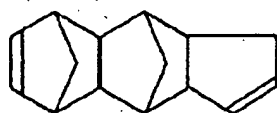
-3-ペンタデセン



メチル置換ペンタシクロ

[7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>]

-3-ペンタデセン

などのペンタシクロ [7.4.0.1<sup>2.5</sup>.1<sup>9.12</sup>.0<sup>8.13</sup>] -3-ペンタデセン誘導体；

ペンタシクロ

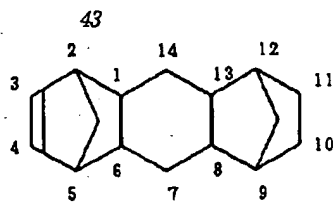
[6.5.1.1<sup>3.6</sup>.0<sup>2.7</sup>.0<sup>8.12</sup>]

-4,10-ペンタデカジエン

などのペンタシクロペンタデカジエン化合物；

【0048】

【化29】

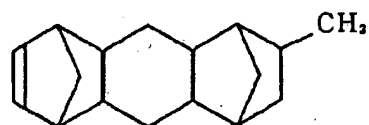


44

ペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]

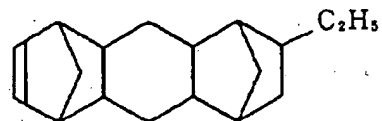
-3-ヘキサデセン



11-メチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]

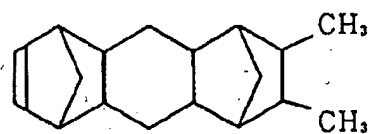
-3-ヘキサデセン



11-エチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]

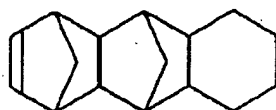
-3-ヘキサデセン



10,11-ジメチルペンタシクロ

[8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>]

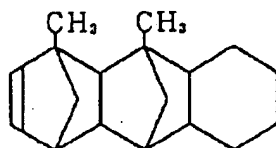
-3-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [8. 4. 0. 1<sup>2,5</sup>. 1<sup>9,12</sup>. 0<sup>8,13</sup>] -3-ヘキサデセン誘導体;

ペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]

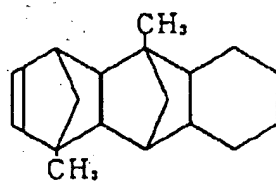
-4-ヘキサデセン



1,3-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]

-4-ヘキサデセン



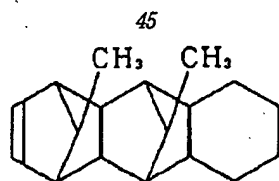
1,6-ジメチルペンタシクロ

[6. 6. 1. 1<sup>3,6</sup>. 0<sup>2,7</sup>. 0<sup>9,14</sup>]

-4-ヘキサデセン

[0049]

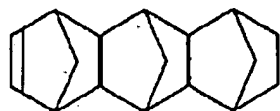
[化30]



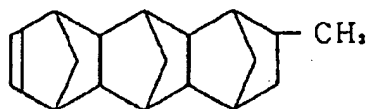
15,16-ジメチルペンタシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

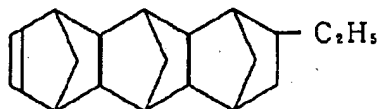
-4-ヘキサデセン

などのペンタシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘキサデセン誘導体:

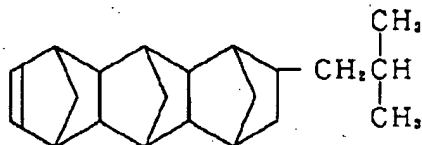
ヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン

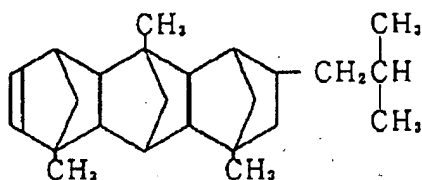
12-メチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン

12-エチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン

12-イソブチルヘキサシクロ

[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン

1,6,10-トリメチル-12-

イソブチルヘキサシクロ [6.6.1.

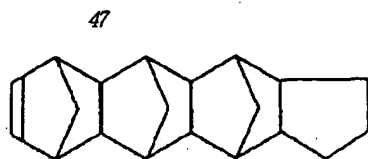
1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]

-4-ヘプタデセン

などのヘキサシクロ [6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>] -4-ヘプタデセン誘導体:

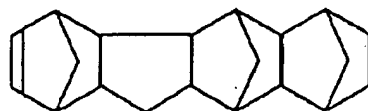
[0050]

[化31]

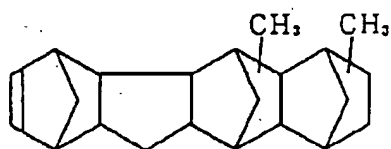


48  
 ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.  
 1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,17</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,16</sup>]  
 -5-エイコセン

などのヘプタシクロ-5-エイコセン誘導体;



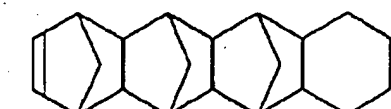
ヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.  
 1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]  
 -4-エイコセン



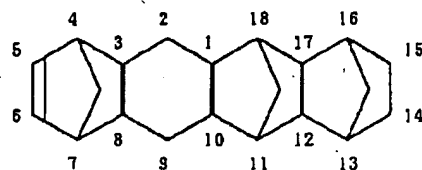
ジメチル置換ヘプタシクロ [8.7.  
 0.1<sup>3,8</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.  
 0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>] -4-エイコセン

などのヘプタシクロ [8.7.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>10,17</sup>.1<sup>12,15</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>11,16</sup>]

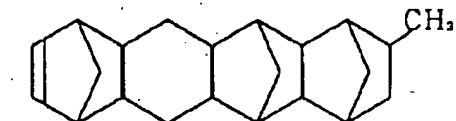
-4-エイコセン誘導体;



ヘプタシクロ  
 [8.8.0.1<sup>2,9</sup>.1<sup>4,7</sup>.  
 1<sup>11,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]  
 -5-ヘンエイコセン



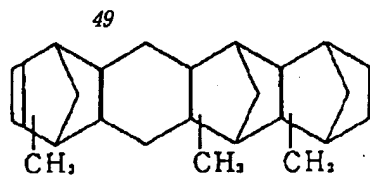
ヘプタシクロ  
 [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.  
 1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]  
 -5-ヘンエイコセン



15-メチルヘプタシクロ  
 [8.8.0.1<sup>4,7</sup>.1<sup>11,18</sup>.  
 1<sup>13,16</sup>.0<sup>3,8</sup>.0<sup>12,17</sup>]  
 -5-ヘンエイコセン

[0051]

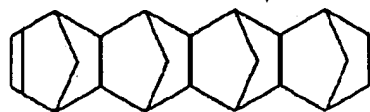
[化32]



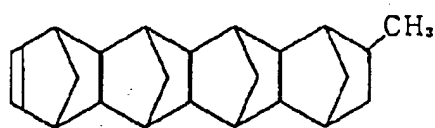
50

トリメチル置換ヘプタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}]$   
 $[1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$   
 -5-ヘンエイコセン

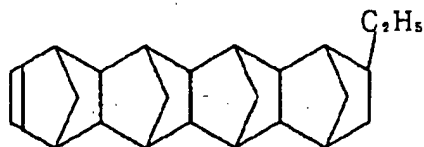
などのヘプタシクロ-5-ヘンエイコセン誘導体；



オクタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}]$   
 $[1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$   
 -5-ドコセン



15-メチルオクタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}]$   
 $[1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$   
 -5-ドコセン



15-エチルオクタシクロ  
 $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}]$   
 $[1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$   
 -5-ドコセン

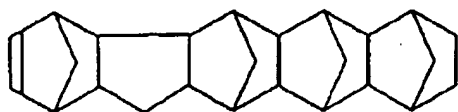
などのオクタシクロ  $[8.8.0.1^{2,9}.1^{4,7}.1^{11,18}.1^{13,16}.0^{3,8}.0^{12,17}]$

-5-ドコセン誘導体；

【0052】

【化33】

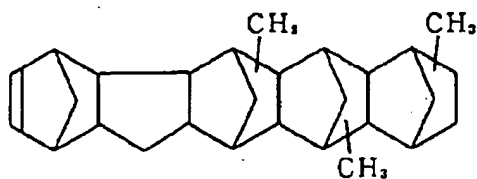
51



52

ノナシクロ [1 0. 9. 1. 1<sup>4, 7</sup>.1<sup>13, 20</sup>, 1<sup>15, 18</sup>, 0<sup>2, 10</sup>,0<sup>3, 8</sup>, 0<sup>12, 21</sup>, 0<sup>14, 19</sup>]

-5-ペンタコセン



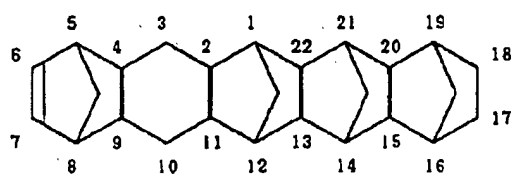
トリメチル置換ノナシクロ

[1 0. 9. 1. 1<sup>4, 7</sup>, 1<sup>13, 20</sup>,1<sup>15, 18</sup>, 0<sup>2, 10</sup>, 0<sup>3, 8</sup>,0<sup>12, 21</sup>, 0<sup>14, 19</sup>]

-5-ペンタコセン

などのノナシクロ [1 0. 9. 1. 1<sup>4, 7</sup>, 1<sup>13, 20</sup>, 1<sup>15, 18</sup>, 0<sup>2, 10</sup>, 0<sup>3, 8</sup>, 0<sup>12, 21</sup>, 0<sup>14, 19</sup>]

-5-ペンタコセン誘導体;



ノナシクロ [1 0. 1 0.

1. 1<sup>5, 8</sup>, 1<sup>14, 21</sup>, 1<sup>16, 19</sup>,0<sup>2, 11</sup>, 0<sup>4, 9</sup>, 0<sup>13, 22</sup>,0<sup>15, 20</sup>] -6-ヘキサコセンなどのノナシクロ [1 0. 1 0. 1. 1<sup>5, 8</sup>, 1<sup>14, 21</sup>, 1<sup>16, 19</sup>, 0<sup>2, 11</sup>, 0<sup>4, 9</sup>, 0<sup>13, 22</sup>, 0<sup>15, 20</sup>]

-6-ヘキサコセン誘導体;

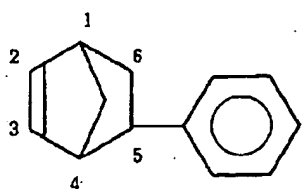
[0053]

[化34]

53

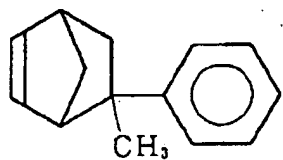
54

そしてさらには、



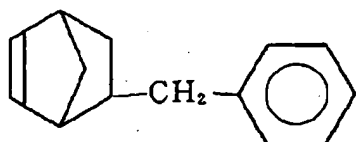
5-フェニルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



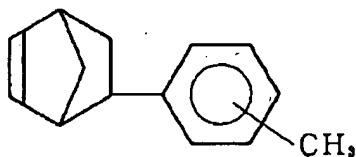
5-メチル-5-フェニル

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



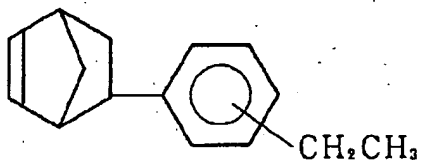
5-ベンジルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



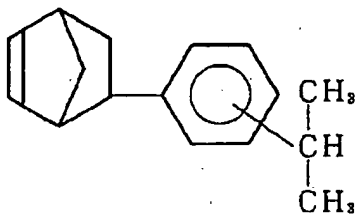
5-トリルビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-(エチルフェニル)ビシクロ

[2. 2. 1] ヘプト-2-エン



5-(イソプロピルフェニル)

ビシクロ [2. 2. 1] ヘプト-2-エン

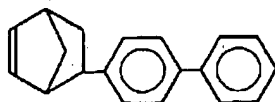
【0054】

40 【化35】

(29)

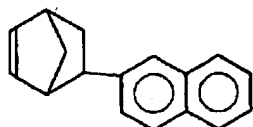
特開平6-228380

55

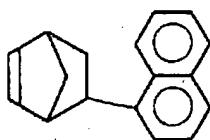


5-(ビフェニル)-ビスクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン

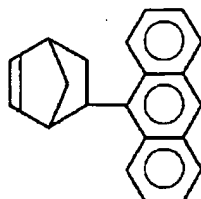
56



5-( $\beta$ -ナフチル)-ビスクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-( $\alpha$ -ナフチル)-ビスクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン



5-(アントラセニル)-ビスクロ  
[2.2.1]ヘプト-2-エン

【0055】

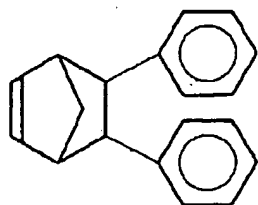
【化36】

(30)

特開平6-228380

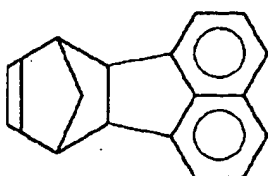
57

58

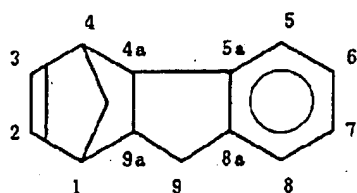


5,6-ジフェニルビシクロ

[2.2.1]ヘプト-2-エン

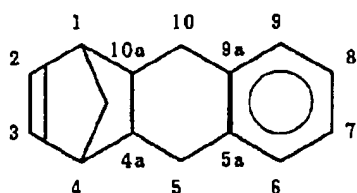


シクロペンタジエン-アセナフチレン付加物



1,4-メタノ-1,4,4a,9a-

テトラヒドロフルオレン



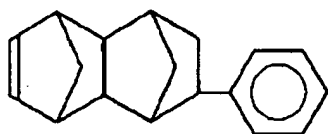
1,4-メタノ-1,4,4a,5,10,10a

-ヘキサヒドロアントラセン

[0056]

30 【化37】

59

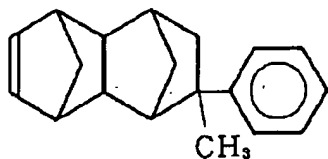


60

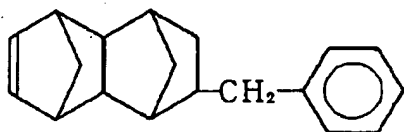
8-フェニル-テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-

ドデセン



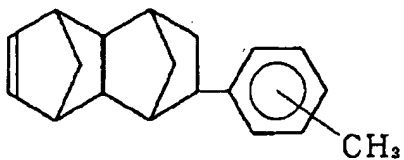
8-メチル-8-フェニル

-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

8-ベンジル-テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-

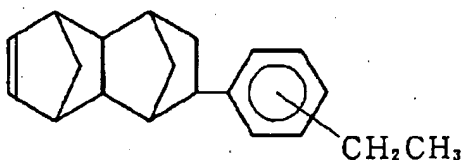
ドデセン



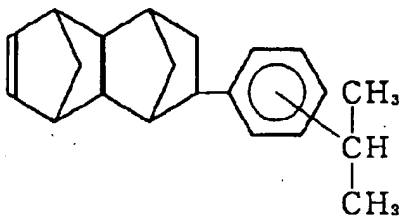
8-トリル-テトラシクロ

[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-

ドデセン



8-(エチルフェニル)-

テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

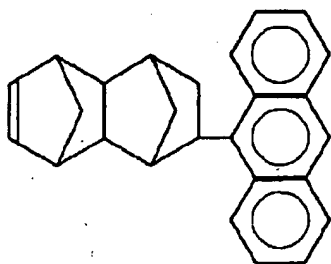
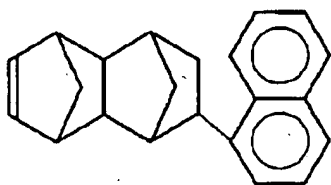
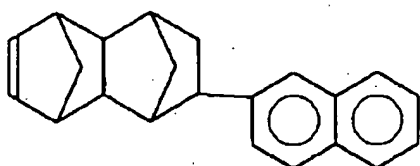
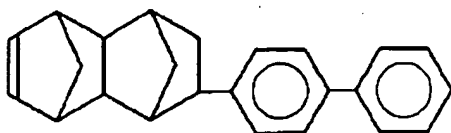
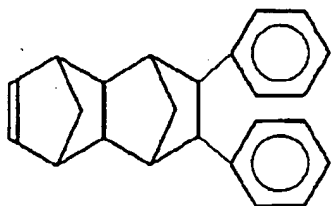
8-(イソプロピルフェニル)

-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

[0057]

[化38]

61



62

8,9-ジフェニル-テトラ

シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン

8-(ビフェニル)-テトラ

シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン

8-(β-ナフチル)-テトラ

シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン

8-(α-ナフチル)-テトラ

シクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]

-3-ドデセン

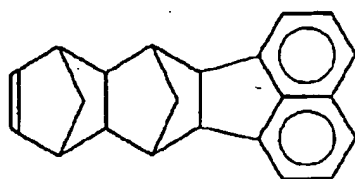
8-(アントラセニル)-

テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン

【0058】

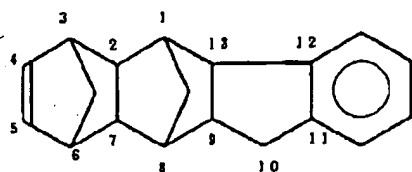
【化39】

63

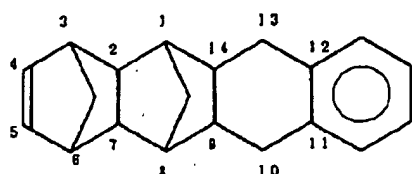


64

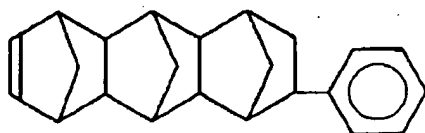
(シクロペンタジエン-  
アセナフチレン付加物) に  
シクロペンタジエンを  
さらに付加した化合物



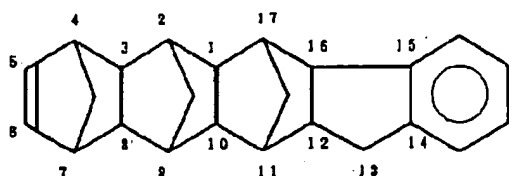
11,12-ベンゾ-ペンタシクロ  
[6.5.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.1<sup>3</sup>]-4-  
ペンタデセン



11,12-ベンゾ-ペンタシクロ  
[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.0<sup>2</sup>.7.0<sup>9</sup>.1<sup>4</sup>]-4-  
ヘキサデセン



11-フェニル-ヘキサシクロ  
[6.6.1.1<sup>3</sup>.6.1<sup>10</sup>.1<sup>3</sup>.0<sup>2</sup>.7.  
0<sup>9</sup>.1<sup>4</sup>]-4-ヘプタデセン



14,15-ベンゾ-ヘプタシクロ  
[8.7.0.1<sup>2</sup>.9.1<sup>4</sup>.7.1<sup>11</sup>.1<sup>7</sup>.0<sup>3</sup>.8.  
0<sup>12</sup>.1<sup>6</sup>]-5-エイコセン

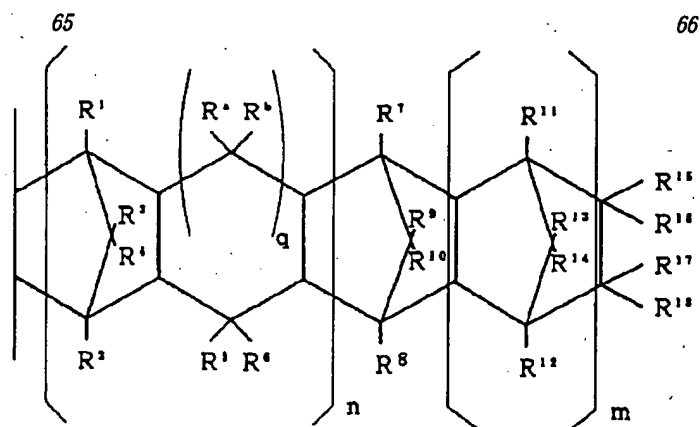
【0059】上記のような一般式【I】または【II】で表される環状オレフィン、シクロペンタジエンと、シクロペンタジエンと対応する構造を有するオレフィン類とを、ディールス・アルダー反応させることによって製造することができる。

【0060】前記式【I】または【II】で表される環状

オレフィンから導かれる構成単位は、環状オレフィン系ランダム共重合体において、下記式【I'】または【I'】で表される構造の繰り返し単位を形成していると考えられる。

【0061】

【化40】

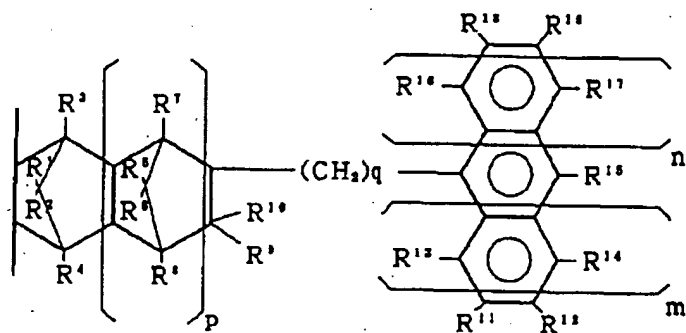


... [I']

【0062】(式 [I'] 中、m、n、q および R¹ ~ R¹⁸ は前記式 [I] における定義と同様である。)

\* 【0063】  
【化41】

\*



... [II']

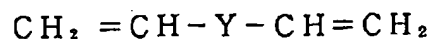
【0064】(式 [II'] 中、n、m、p、q および R¹ ~ R¹⁹ は前記式 [II] における定義と同様である。) これらの環状オレフィン、単独で、あるいは2種以上組合わせて用いることができる。

【0065】環状オレフィン系ランダム共重合体 [A-1] および環状オレフィン系ランダム共重合体 [B-1] を

30 共重合する際に、必要に応じて用いられる (iii) ジエンとしては、下記式 [III] ~ [VI] で示されるような炭素数が5~20の非共役ジエンを例示することができる。

【0066】  
【化42】

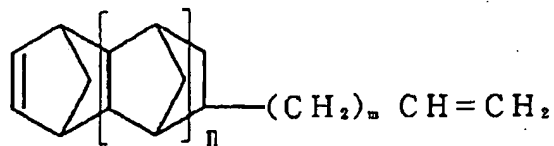
67



(Yは炭素数1から16のアルキレン基)

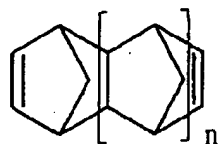
68

[III]



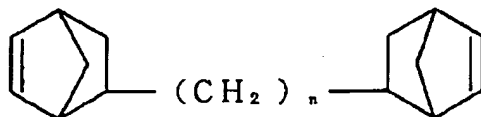
[IV]

(nは0、1、または2 ; mは0~11の整数)



[V]

(nは0、1または2)



[VI]

(nは0から6の整数)

【0067】上記式 [III] で表される非共役ジエンとしては、1,4-ペンタジエン、1,5-ヘキサジエン、1,6-ヘプタジエン、1,7-オクタジエン、1,8-ノナジエン、1,9-デカジエン、1,11-ドデカジエン、1,19-エイコジエンな

どを例示することができる。

【0068】上記式 [IV] で表されるジエンとしては、

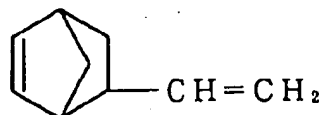
【0069】

【化43】

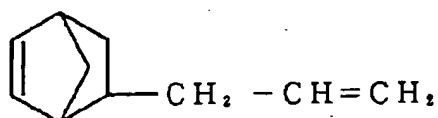
69

70

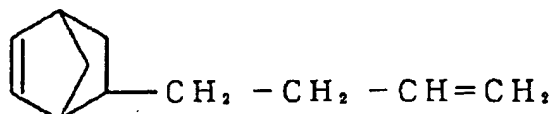
5-ビニル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;  
 (=5-ビニル-2- ノルボルネン)



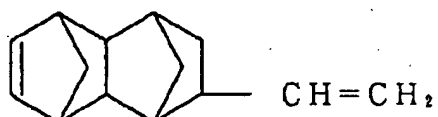
5-アリル- ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



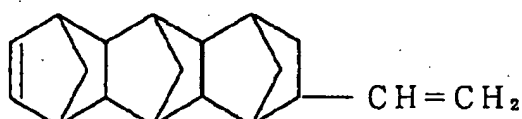
5-(3-ブテニル) - ビシクロ[2.2.1] ヘプト-2- エン ;



8-ビニル- テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3- ドデセン ;



11- ビニル- ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4-  
 ヘプタデセン ;



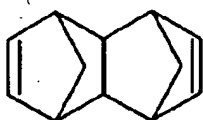
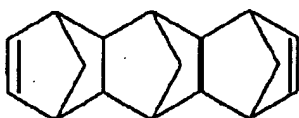
【0070】などを例示することができる。上記式  
 【V】で表される非共役ジエンとしては、

【0071】  
 【化44】

71

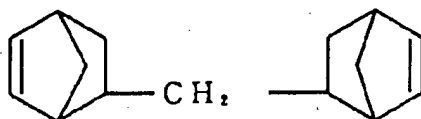
72

ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン;

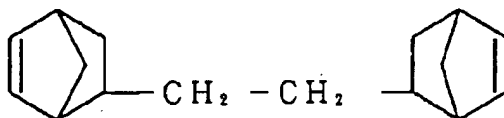
テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3,8-ドデカジエン;ヘキサシクロ[6.6.1.1<sup>3,6</sup>.1<sup>10,13</sup>.0<sup>2,7</sup>.0<sup>9,14</sup>]-4,11-ヘプタデカジエン;

【0072】などを例示することができる。上記式 [V] \* 【0073】  
I) で表される非共役ジエンとしては、 \* 【化45】

1,1-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)メタン;

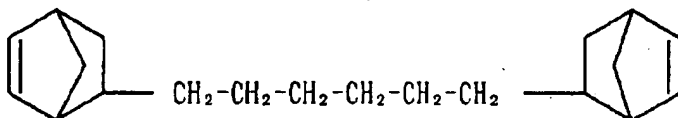


1,2-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)エタン;



および

1,6-ビス(5-ビスクロ[2.2.1]ヘプタ-2-エニル)ヘキサン;



【0074】などを例示することができる。なお上記のようなジエンにおいて、炭素・炭素二重結合を形成している炭素以外の炭素に結合している水素原子は炭化水素基で置換されていてもよい。

【0075】また上記式 [III] から [VI] で表されるジエンの中では、1,5-ヘキサジエン、1,7-オクタジエン、1,9-デカジエン、5-ビニル-ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン、8-ビニル-テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-ドデセン、ビスクロ[2.2.1]ヘプト-2,5-ジエン、テトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3,8-ドデカ

ジエンが好ましく用いられる。

【0076】さらに本発明では (III) ジエンとして、上記一般式 [III]、[IV]、[V]、[VI] で表されるジエン以外に、下記のようなジエン系化合物を用いることができる。

【0077】5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネンおよび5-イソプロピリデン-2-ノルボルネンなどのような環状ジエンなど。本発明で用いられる環状オレフィン系ランダム共重合体 [A-1] は、上記のような、(i) 炭素数2以上のα-オレフィンと、(i

73

1) 上記式 [I] または [II] で表される、少なくとも1種の環状オレフィンと、必要に応じて (iii) ジエンとを、後述するような、可溶性バナジウム化合物と有機アルミニウム化合物 (A) とから形成される触媒 (イ)、または周期律表第IVB族、またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物 (B) とから形成される触媒 (ロ) の存在下に共重合させることにより製造することができる。

【0078】このような触媒 (イ) を形成する可溶性バナジウム化合物は、具体的には、下記一般式で表される。

$VO(OR)_3, X_5$  または  $V(OR)_3, X_4$

ただし式中、Rは炭化水素基であり、a、b、c、dはそれぞれ  $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 2 \leq a+b \leq 3, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 3 \leq c+d \leq 4$  を満たす。より具体的には、 $VOC_1, VO(OC_2H_5)Cl_2, VO(OC_2H_5)_2Cl, VO(O-isopropyl)Cl_2, VO(O-n-C_4H_9)Cl_2, VO(OC_2H_5)_3, VOBBr_2, VCl_4, VOC_1, VO(O-n-C_4H_9)_3, VOC_1 \cdot 2OC_2H_5, 7OH$  などのバナジウム化合物が用いられる。

【0079】これらの化合物は、単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。また上記可溶性バナジウム化合物は、以下に示すような電子供与体を接触させて得られる、これらの電子供与体付加物として用いることもできる。

【0080】このような電子供与体としては、アルコール類、フェノール類、ケトン類、アルデヒド類、カルボン酸類、有機酸ハライド類、有機酸または無機酸のエステル類、エーテル類、ジエーテル類、酸アミド類、酸無水物類、アルコキシシランなどの含酸素電子供与体、アンモニア類、アミン類、ニトリル類、ピリジン類、イソシアネート類などの含窒素電子供与体が挙げられる。

【0081】より具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、ペンタノール、ヘキサノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、オクタデシルアルコール、オレイルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルエチルアルコール、クミルアルコール、イソプロピルアルコール、イソプロピルベンジルアルコールなどの炭素数1~18のアルコール類やトリクロロメタノールやトリクロロエタノール、トリクロロヘキサノールなどの炭素数1~18のハロゲン含有アルコール類；フェノール、クレゾール、キシレノール、エチルフェノール、プロピルフェノール、ノニルフェノール、クミルフェノール、ナフトールなどの低級アルキル基を有してもよい炭素数6~20のフェノール類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノン、ベンゾフェノン、ベンゾキノンなどの炭素数3~15のケトン類、アセトアル

74

デヒド、プロピオンアルデヒド、オクチルアルデヒド、ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、ナフトアルデヒドなどの炭素数2~15のアルデヒド類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ビニル、酢酸プロピル、酢酸オクチル、酢酸シクロヘキシル、プロピオン酸エチル、酪酸メチル、吉草酸エチル、クロル酢酸メチル、ジクロル酢酸エチル、メタクリル酸メチル、クロトン酸エチル、シクロヘキサノールカルボン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸プロピル、安息香酸ブチル、安息香酸オクチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息香酸ベンジル、トルイル酸メチル、トルイル酸エチル、トルイル酸アミル、エチル安息香酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、エトキシ安息香酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン、クマリン、フタリド、炭酸エチルなどの炭素数2~18の有機酸エステル類；アセチルクロリド、ベンゾイルクロリド、トルイル酸クロリド、アニス酸クロリドなどの炭素数2~15の酸ハライド類；メチルエーテル、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、ブチルエーテル、アミルエーテル、テトラヒドロフラン、アニソール、ジフェニルエーテルなどの炭素数2~20のエーテル類；無水酢酸、無水フタル酸、無水安息香酸などの酸無水物；ケイ酸エチル、ジフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシラン；酢酸N,N-ジメチルアミド、安息香酸N,N-ジエチルアミド、トルイル酸N,N-ジメチルアミドなどの酸アミド類；トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、トリベンジルアミン、テトラメチルエチレンジアミンなどのアミン類；アセトニトリル、ベンゾニトリル、トリニトリルなどのニトリル類；ピリジン、メチルピリジン、エチルピリジン、ジメチルピリジンなどのピリジン類などを例示することができる。

【0082】可溶性バナジウム化合物の電子供与体付加物を調製する際には、これら電子供与体を単独であるいは2種以上組み合わせて用いることができる。上記のような可溶性バナジウム化合物とともに触媒 (イ) を形成する有機アルミニウム化合物 (A) は、分子内に少なくとも1個のAl-C結合を有しており、たとえば、下記 (a) および (b) 式で表される。

【0083】

(a) 一般式  $R^1, Al(OR^2)_3, H, X_4$

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は、通常炭素原子数1~15、好ましくは1~4の炭化水素基であり、これらは同一であっても異なってもよい。Xはハロゲン原子であり、mは  $0 \leq m \leq 3$ 、nは  $0 \leq n < 3$ 、pは  $0 \leq p < 3$ 、qは  $0 \leq q < 3$  の数であって、しかも  $m+n+p+q=3$  である)

(b) 一般式  $M^1AlR^1$

(式中、 $M^1$  はLi、Na、Kであり、 $R^1$  は前記と同じ) で表される第1族金属とアルミニウムとの錯アルキ

ル化物)

前記(a)で表される有機アルミニウム化合物としては、具体的に、次の化合物を例示することができる。

【0084】(1)一般式  $R^1 \cdot Al(OR^2)_m$ 、

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じであり、 $m$ は好ましくは1、 $5 \leq m < 3$ の数である)

(2)一般式  $R^1 \cdot AlX_m$ 、

(式中、 $R^1$  は前記と同じであり、 $X$ はハロゲンであり、 $m$ は好ましくは  $0 < m < 3$ の数である)

(3)一般式  $R^1 \cdot AlH_m$ 、

(式中、 $R^1$  は前記と同じであり、 $m$ は好ましくは  $2 \leq m < 3$ の数である)

(4)一般式  $R^1 \cdot Al(OR^2)_m \cdot X_q$ 、

(式中、 $R^1$  および  $R^2$  は前記と同じであり、 $X$ はハロゲンであり、 $0 < m \leq 3$ 、 $0 \leq n < 3$ 、 $0 \leq q < 3$ で、 $m+n+q=3$ である)

このような(a)で表される有機アルミニウム化合物(A)は、より具体的には、以下のような化合物を例示することができる。

【0085】(1)で表される有機アルミニウム化合物としては、トリエチルアルミニウム、トリブチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリイソプロピルアルミニウムなどのトリアルケニルアルミニウム；ジエチルアルミニウムエトキシド、ジブチルアルミニウムブトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；エチルアルミニウムセスキエトキシド、ブチルアルミニウムセスキブトキシドおよび、 $R^1 \cdot Al(OR^2)_m$ などで表される平均組成を有する部分的にアルコキシ化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

【0086】(2)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムクロリド、ジブチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキブロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；エチルアルミニウムジクロリド、プロピルアルミニウムジクロリド、ブチルアルミニウムジブロミドなどの部分的にハロゲン化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

【0087】(3)で表される有機アルミニウム化合物としては、ジエチルアルミニウムヒドリド、ジブチルアルミニウムヒドリドなどのジアルキルアルミニウムヒドリド；エチルアルミニウムジヒドリド、プロピルアルミニウムジヒドリドなどの部分的に水素化されたアルキルアルミニウムなどを挙げる事ができる。

【0088】(4)で表される有機アルミニウム化合物としては、エチルアルミニウムエトキシクロリド、ブチルアルミニウムブトキシクロリド、エチルアルミニウムエトキシブロミドなどの部分的にアルコキシ化およびハ

ロゲン化されたアルキルアルミニウムを挙げる事ができる。

【0089】さらに上記一般式(a)で表される化合物に類似する化合物、たとえば酸素原子や窒素原子を介して、2以上のアルミニウムが結合した有機アルミニウム化合物であってもよい。このような化合物として、具体的には、 $(C_2H_5)_2AlOAl(C_2H_5)_2$ 、 $(C_4H_9)_2AlOAl(C_4H_9)_2$ 、 $(C_2H_5)_2AlN(C_2H_5)Al(C_2H_5)_2$ 、などを例示することができる。

【0090】また前記(b)に属する化合物としては、 $LiAl(C_2H_5)_4$ 、 $LiAl(C_4H_9)_4$ などを例示することができる。これらのうち、特にアルキルアルミニウムハライド、アルキルアルミニウムジハライドまたはこれらの混合物が好ましい。

【0091】次に、周期律表第IVB族またはランタニドから選ばれる遷移金属のメタロセン化合物および有機アルミニウムオキシ化合物、さらに必要に応じて有機アルミニウム化合物(B)とから形成される触媒(ロ)について説明する。

【0092】このようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期律表第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物としては、下記一般式[VII]で表される化合物を例示することができる。

【0093】 $ML_x \cdots [VII]$

上記一般式[VII]において、 $M$ は周期律表のIVB族およびランタニドから選ばれる遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイットリビウムであり、 $L$ は遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個の $L$ は、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子であり、シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の $L$ は炭素数が1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、 $SO_xR$ (ただし、 $R$ はハロゲンなどの置換基を有していてもよい炭素数1~8の炭化水素基である。)または水素原子であり、 $x$ は遷移金属の原子価である。

【0094】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子としては、例えばシクロペンタジエニル基またはメチルシクロペンタジエニル基、ジメチルシクロペンタジエニル基、トリメチルシクロペンタジエニル基、テトラメチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、メチルエチルシクロペンタジエニル基、プロピルシクロペンタジエニル基、メチルプロピルシクロペンタジエニル基、ブチルシクロペンタジエニル基、メチルブチルシクロペンタジエニル基、ヘキシルシクロペンタジエニル基などのアルキル置換シクロペンタジエニル基あるいはインデニル基、4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。これらの基はハロゲ

ン原子、トリアルキルシリル基などが置換していてもよい。

【0095】これらの遷移金属に配位する配位子の中では、アルキル置換シクロペンタジエニル基が特に好ましい。上記一般式【VII】で表される化合物が、シクロペンタジエニル骨格を有する基を2個以上含む場合、そのうち2個のシクロペンタジエニル骨格を有する基は、エチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデン、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン基などを介して結合されていてもよい。

【0096】シクロペンタジエニル骨格を有する配位子以外の配位子としては、下記のようなものが挙げられる。炭素数が1~12の炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などのアルキル基；シクロペンチル基、シクロヘキシル基などのシクロアルキル基；フェニル基、トリル基などのアリール基；ベンジル基、ネオフィル基などのアラルキル基が例示される。

【0097】アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示される。アリーロキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

【0098】ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素などが例示される。SO<sub>2</sub>Rで表される配位子としては、p-トルエンスルホナト基、メタンスルホナト基、トリフルオロメタンスルホナト基などが例示される。

【0099】上記一般式【IV】で表される化合物は、例えば遷移金属の原子価が4である場合、より具体的には下記一般式【VII'】で表される。



(式【VII'】中、Mはジルコニウム、チタン、ハフニウム、ネオジウム、サマリウムまたはイットリビウムであり、R<sup>1</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基であり、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、SO<sub>2</sub>Rまたは水素原子であり、aは1以上の整数であり、a+b+c+d=4である。)本発明では上記一般式【VII'】においてR<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>のうち1個がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物、例えばR<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>がシクロペンタジエニル骨格を有する基である遷移金属化合物が好ましく用いられる。これらのシクロペンタジエニル骨格を有する基はエチレン、プロピレンなどのアルキレン基、イソプロピリデンなどのアルキリデン基、ジフェニルメチレンなどの置換アルキレン基、シリレン基またはジメチルシリレン、ジフェニルシリレン、メチルフェニルシリレン基などの置換シリレン

基などを介して結合されていてもよい。また、R<sup>3</sup>およびR<sup>4</sup>はシクロペンタジエニル骨格を有する基、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ハロゲン原子、トリアルキルシリル基、SO<sub>2</sub>Rまたは水素原子である。

【0100】以下に、Mがジルコニウムである遷移金属化合物について具体的な化合物を例示する。ビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジプロミド、エチレンビス(インデニル)ジメチルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)ジフェニルジルコニウム、エチレンビス(インデニル)メチルジルコニウムモノクロリド、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、エチレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジメチルジルコニウム、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ジメチルシリレンビス(4,5,6,7-テトラヒドロインデニル)ジルコニウムジクロリド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド、ジフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、メチルフェニルシリレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノ

79

ノクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)メチルジルコニウムモノハイドライド、ビス(シクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジフェニルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジベンジルジルコニウム、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムメトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(p-トルエンスルホナト)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムエトキシクロリド、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(トリフルオロメタンスルホナト)、ビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジメチルジルコニウム、ビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルエチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルプロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(メチルブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムビス(メタンスルホナト)、ビス(トリメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(テトラメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(ヘキシルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、ビス(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロリド。

【0101】なお、上記遷移金属化合物の例示において、シクロペンタジエニル環の二置換体は1,2-および1,3-置換体を含み、三置換体は1,2,3-および1,2,4-置換体を含む。また、プロピル、ブチルなどのアルキル基は、n-, i-, sec-, tert-などの異性体を含む。

【0102】本発明では上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属、ネオジウム金属、サマリウム金属またはイットリウム金属に置換えた遷移金属化合物を用いることもできる。

【0103】上記のようなシクロペンタジエニル骨格を有する配位子を含む、周期律表第IVB族またはランタニドの遷移金属化合物とともに触媒(ロ)を形成する有機アルミニウムオキシ化合物は、従来公知のアルミノオキサンであってもよく、またベンゼン不溶性の有機アルミ

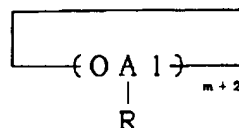
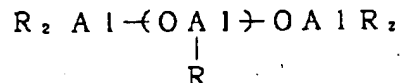
80

ニウムオキシ化合物であってもよい。

【0104】このような従来公知のアルミノオキサンは、具体的に下記一般式で表される。

【0105】

【化46】



【0106】(式中、Rはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などの炭化水素基であり、好ましくはメチル基、エチル基、特に好ましくはメチル基であり、mは2以上、好ましくは5~40の整数である。)ここで、このアルミノオキサンは式(OAl(R<sup>1</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位および式(OAl(R<sup>2</sup>))で表されるアルキルオキシアルミニウム単位[ここで、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>はRと同様の炭化水素基を例示することができ、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は相異なる基を表す]からなる混合アルキルオキシアルミニウム単位から形成されていてもよい。

【0107】従来公知のアルミノオキサンは、たとえば下記のような方法によって調製され、通常、芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収される。

(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などを懸濁した芳香族炭化水素溶媒に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

【0108】(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水(水、氷または水蒸気)を作用させて芳香族炭化水素溶媒の溶液として回収する方法。

【0109】(3) デカン、ベンゼン、トルエンなどの媒体中でトリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に、ジメチルスズオキシド、ジブチルスズオキシドなどの有機スズ酸化物を反応させる方法。

【0110】これらの方法のうちでは、(1)の方法を採用するのが好ましい。アルミノオキサンの溶液を調製する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリn-ブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリ

81

tert-ブチルアルミニウム、トリペンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリシクロアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド；ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド；ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどを挙げることができる。

【0111】これらのうち、トリアルキルアルミニウムが特に好ましい。また、有機アルミニウム化合物として、下記一般式で表されるイソプレニルアルミニウムを用いることもできる。

【0112】 $(1-C_4H_9)_xAl, (C_5H_{10})_y$

(式中、x、y、zは正の数であり、 $z \geq 2x$ である。)上記のような有機アルミニウム化合物は、単独であるいは組合せて用いられる。

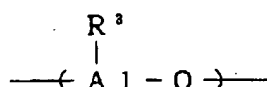
【0113】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、たとえば、アルミノオキサンの溶液と、水または活性水素含有化合物とを接触させる方法、あるいは上記のような有機アルミニウム化合物と水とを接触させる方法などによって得ることができる。

【0114】本発明で用いられるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物では、該化合物を赤外分光法(IR)によって解析して、 $1220\text{ cm}^{-1}$ 付近における吸光度( $D_{1220}$ )と、 $1260\text{ cm}^{-1}$ 付近における吸光度( $D_{1260}$ )との比( $D_{1260}/D_{1220}$ )が、0.09以下、好ましくは0.08以下、特に好ましくは0.4~0.07の範囲であることが望ましい。

【0115】上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、下記式で表されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定される。

【0116】

【化47】



【0117】式中、 $R^3$ は炭素数1~12の炭化水素基である。このような炭化水素基として、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などを例示することができる。これらの中でメチル

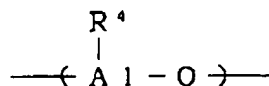
82

基、エチル基が好ましく、メチル基が特に好ましい。

【0118】このベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、上記式で表されるアルキルオキシアルミニウム単位の他に、下記式で表されるオキシアルミニウム単位を含有してよい。

【0119】

【化48】



【0120】式中、 $R^4$ は炭素数1~12の炭化水素基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素原子である。また該 $R^4$ および上記式中の $R^3$ は互いに異なる基を表す。

【0121】ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物がオキシアルミニウム単位を含有する場合には、アルキルオキシアルミニウム単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が望ましい。

【0122】このようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するA1成分がA1原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、特に好ましくは2%以下であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

【0123】なお本発明で用いられる有機アルミニウムオキシ化合物は、少量のアルミニウム以外の金属の有機化合物成分を含有していてもよい。触媒(ロ)において必要に応じて用いられる有機アルミニウム化合物(B)としては、たとえば下記一般式[VIII]で表される有機アルミニウム化合物を例示することができる。

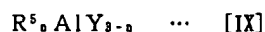
【0124】 $R^5 \cdot A1X_{3-n} \cdots$  [VIII]

(式[VIII]中、 $R^5$ は炭素数1~12の炭化水素基であり、Xはハロゲン原子または水素原子であり、nは1~3である。)上記一般式[VIII]において、 $R^5$ は炭素数1~12の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、イソブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

【0125】このような有機アルミニウム化合物として、具体的には以下のような化合物が用いられる。トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリエイソプロピルアルミニウム、トリエイソブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム；イソプレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムク

ロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムブロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド；メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、イソプロピルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド；メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド；ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライドなど。

【0126】また有機アルミニウム化合物（B）として、下記一般式【IX】で表される化合物を用いることもできる。



（式【IX】中、 $R^5$  は上記と同様であり、 $Y$  は  $-OR^6$  基、 $-OSiR^7$  基、 $-OAlR^8$  基、 $-NR^9$  基、 $-SiR^{10}$  基または  $-N(R^{11})AlR^{12}$  基であり、 $n$  は 1 ~ 2 であり、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$  および  $R^{12}$  はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 $R^9$  は水素原子、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 $R^{10}$  および  $R^{11}$  はメチル基、エチル基などである。）このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のような化合物が用いられる。

(i)  $R^5 \cdot Al(OR^6)_3$  で表される化合物、たとえばジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii)  $R^5 \cdot Al(OSiR^7)_3$  で表される化合物、たとえば  $Et_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiMe_3)$ 、 $(iso-Bu)_2Al(OSiEt_3)$  など、

(iii)  $R^5 \cdot Al(OAlR^8)_3$  で表される化合物、たとえば  $Et_2AlOAlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlOAl(iso-Bu)_2$  など、

(iv)  $R^5 \cdot Al(NR^9)_3$  で表される化合物、たとえば  $Me_2AlNEt_2$ 、 $Et_2AlNHMe$ 、 $Me_2AlNH$   $Et_2AlN(SiMe_3)_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(SiMe_3)_2$  など、

(v)  $R^5 \cdot Al(SiR^{10})_3$  で表される化合物、たとえば  $(iso-Bu)_2AlSiMe_3$  など、

(vi)  $R^5 \cdot Al(N(R^{11})AlR^{12})_3$  で表される化合物、たとえば  $Et_2AlN(Me)AlEt_2$ 、 $(iso-Bu)_2AlN(Et)Al(iso-Bu)_2$  など。

【0127】上記一般式【VII】および【IX】で表される有機アルミニウム化合物の中では、一般式  $R^5 \cdot Al$ 、 $R^5 \cdot Al(OR^6)_3$ 、 $R^5 \cdot Al(OAlR^8)_3$  で表さ

れる有機アルミニウム化合物を好適な例として挙げる事ができ、 $R^5$  がイソアルキル基であり、 $n=2$  のものが特に好ましい。これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることもできる。

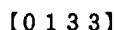
【0128】本発明で用いられる環状オレフィンの開環重合体【A-2】および環状オレフィンの開環重合体【B-2】は、いずれも上記式【I】または【II】で表される少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体である。

【0129】このような環状オレフィンの開環重合体は、上記式【I】または【II】で表される環状オレフィンを単独で、あるいは組み合わせて開環重合することにより調製することができる。すなわち、上記式【I】または【II】で表される少なくとも1種の環状オレフィンを、開環重合触媒の存在下に開環重合させることにより開環重合体が調製される。

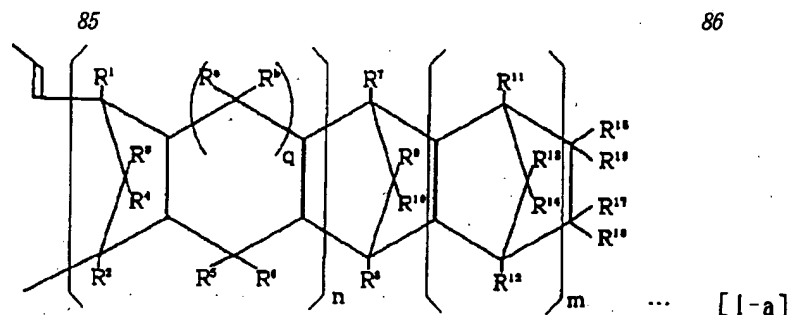
【0130】ここで使用される開環重合触媒としては、たとえば、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、インジウム、白金、モリブデンおよびタングステンなどの金属のハロゲン化合物、これらの金属の硝酸塩およびこれらの金属のアセチルアセトン化合物と、アルコール類あるいはスズ化合物などの還元剤とからなる触媒、ならびにチタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステンおよびモリブデンなどの金属のハロゲン化合物、これらの金属のアセチルアセトン化合物と、金属アルミニウム化合物とからなる触媒を挙げることができる。

【0131】なお、上記開環重合体を調製するに際しては、上記式【I】または【II】で表される少なくとも1種の環状オレフィン以外の、他の環状オレフィンをを用いてもよく、このような他の環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロオクテン、シクロノネン、メチルシクロペンテン、メチルシクロヘプテン、メチルシクロオクテン、メチルシクロノネン、メチルシクロデセン、エチルシクロペンテン、エチルシクロヘプテン、エチルシクロオクテン、エチルシクロノネン、ジメチルシクロヘプテン、ジメチルシクロオクテン、ジメチルシクロノネン、ジメチルシクロデセン、シクロオクタジエン、シクロデカジエンのような炭素数4以上の単環式オレフィンならびに、2,3,3a,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデン、3a,5,6,7a-テトラヒドロ-4,7-メタノ-1H-インデンなどが挙げられる。

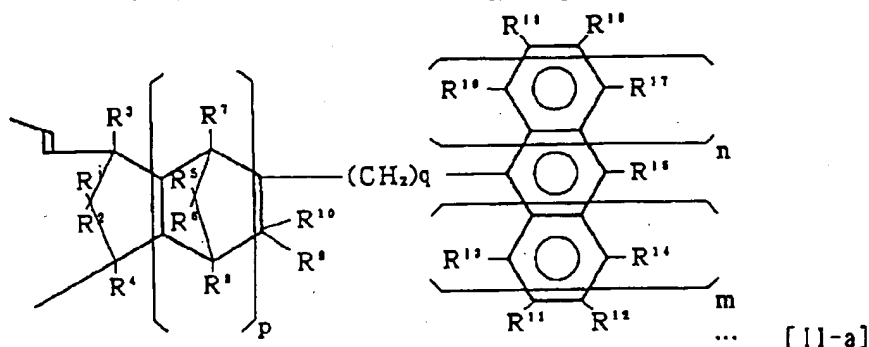
【0132】また、分子量調節剤として、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセンなどのアルケンを共重合成分として使用することができる。このような開環重合体中において、上記式【I】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【I-a】で表される構造を有していると考えられ、上記式【II】で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式【II-a】で表される構造を有していると考えられる。



【化49】



【0134】(式 [I-a] 中、 $n, m, q, R^1 \sim R^{18}$  10\* 【0135】  
 ならびに  $R^a, R^b$  は式 [I] と同じ意味である) \* 【化50】



【0136】(式 [II-a] 中、 $n, m, p, q, R^1 \sim R^{18}$  は式 [II] と同じ意味である) 本発明で用いられる環状オレフィンの開環重合体の水添物 [A-3] および環状オレフィンの開環重合体の水添物 [B-3] は、いずれも上記式 [I] または [II] で表される少なくとも1種の環状オレフィンの開環重合体の水添物である。

【0137】このような環状オレフィンの開環重合体の水添物は、上記のように調製された環状オレフィンの開環重合体を水素添加することにより得ることができる。開環重合体の水素添加には、水素添加触媒の存在下に行われる通常の水素添加法を採用することができる。

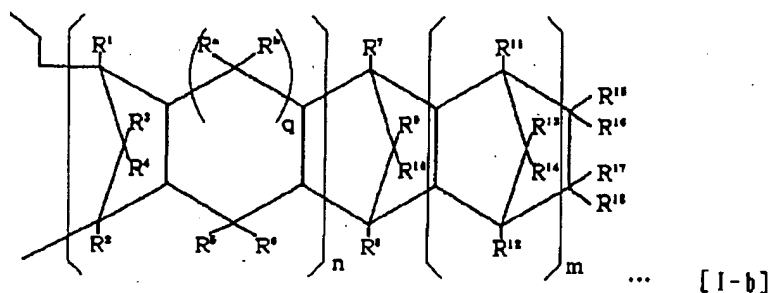
【0138】ここで使用される水素添加触媒としては、オレフィン系化合物の水素添加の際に一般的に使用されている不均一触媒、あるいは均一触媒などの水素添加触媒を使用することができる。不均一触媒の具体的な例としては、ニッケル、パラジウムおよび白金などの金属、ならびにこれらの金属を、たとえば、カーボン、シリカ、珪藻土、アルミナおよび酸化チタンなどの担体に担持させた固体触媒(例：ニッケル/シリカ、ニッケル/珪藻土、パラジウム/カーボン、パラジウム/シリカ、パラジウム/珪藻土、パラジウム/アルミナなど)を挙げることができる。また、均一触媒の例としては、周期律表第VIII族の金属を基体とする触媒であり、このような触媒の例としては、ナフテン酸コバルト、トリエチルアルミニウム、オクテン酸コバルト/ $\eta$ -ブチルリチウ

ム、ニッケルアセチルアセトネート/トリエチルアルミニウムなどのニッケル化合物あるいはコバルト化合物と周期律表第I~III族金属とから形成される有機金属化合物を挙げることができ、さらにRh化合物をも使用することができる。

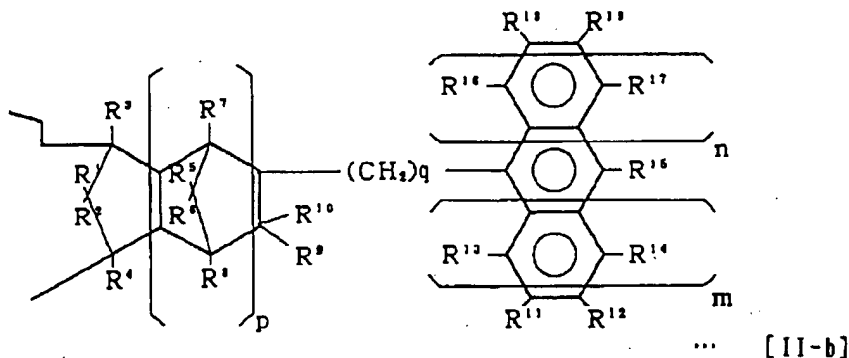
【0139】上記のような水素添加触媒を用いた水素添加反応は、触媒の種類に応じて、不均一および均一系のいずれの系で行うこともできる。そして、このような系における反応条件は、通常1~150気圧の水素雰囲気下に、通常は0~180℃、好ましくは20~100℃の温度に設定される。このような条件下における水素添加率は、水素圧、反応温度、反応時間、触媒濃度などの条件を適宜設定することにより調整することができるが、重合体の主鎖中に存在する二重結合の内、通常は、50%以上、好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上を水素添加する。

【0140】このような水素化環状重合体中において、上記式 [I] で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 [I-b] で表される構造を有していると考えられ、上記式 [II] で表される環状オレフィンの少なくとも一部は、下記式 [II-b] で表される構造を有していると考えられる。

【0141】  
 【化51】



【0142】(式 [I-b] 中、 $n$ 、 $m$ 、 $q$ 、 $R^1 \sim R^{18}$  \* 【0143】  
ならびに  $R^a$ 、 $R^b$  は式 [I] と同じ意味である) \* 【化52】



【0144】(式 [II-b] 中、 $n$ 、 $m$ 、 $p$ 、 $q$ 、 $R^1 \sim R^{18}$  は式 [II] と同じ意味である)

次に、本発明の環状オレフィン系重合体組成物を形成する環状オレフィン系重合体 [A] および環状オレフィン系重合体 [B] についてより具体的に説明する。

【0145】本発明の環状オレフィン系重合体組成物を形成する環状オレフィン系重合体 [A] は、上述したような [A-1] 環状オレフィン系ランダム共重合体、[A-2] 環状オレフィンの開環重合体、および [A-3] 環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体であり、環状オレフィン系重合体 [B] は、上述したような [B-1] 環状オレフィン系ランダム共重合体、[B-2] 環状オレフィンの開環重合体、および [B-3] 環状オレフィンの開環重合体の水添物からなる群から選ばれる環状オレフィン系重合体である。

【0146】[A-1] 環状オレフィン系ランダム共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン成分に由来する繰返し単位は、通常60~97モル%、好ましくは70モル%~95モル%の範囲の量で存在することが望ましく、上記式 [I] または [II] で表される環状オレフィンに由来する繰返し単位は、通常3~40モル%、好ましくは5~30モル%の範囲の量で存在することが望ましい。またジエン化合物は、10モル%以下の量で存在することが望ましい。

【0147】13.5℃デカリン中での極限粘度  $[\eta]$  は0.5~5.0 dl/g、好ましくは0.15~4.5 dl

／gの範囲であることが望ましい。DSCにより測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、15℃未満、好ましくは-30℃~15℃の範囲であることが望ましい。

【0148】25℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) は、通常1.500~1.650、好ましくは1.510~1.600の範囲であることが望ましい。なお、本発明において屈折率とは、アッペの屈折率計 (D線、589 nm) を用いて25℃で測定したものである。

【0149】また、ヨウ素価は、30以下であることが望ましい。

[A-2] 環状オレフィンの開環重合体、および [A-3] 環状オレフィンの開環重合体の水添物の135℃デカリン中での極限粘度  $[\eta]$  は、0.5~5.0 dl/g、好ましくは0.15~4.5 dl/gの範囲であることが望ましい。

【0150】DSCにより測定したガラス転移温度 ( $T_g$ ) は、15℃未満であり、好ましくは-30℃~15℃の範囲であることが望ましい。25℃で測定した屈折率  $n_D$  (A) は通常1.500~1.650、好ましくは1.510~1.600の範囲であることが望ましい。

【0151】また、ヨウ素価は、30以下であることが望ましい。

[B-1] 環状オレフィン系ランダム共重合体は、 $\alpha$ -オレフィン成分に由来する繰返し単位は、通常40~85モル%、好ましくは42モル%~80モル%の範囲の量で存在することが望ましく、上記式 [I] または [II] で

表される環状オレフィンに由来する繰り返し単位は、通常15~60モル%、好ましくは20~58モル%の範囲の量で存在することが望ましい。またジエン化合物は10モル%以下の量で存在することが望ましい。

【0152】135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~5.0dl/g、好ましくは0.15~4.5dl/gの範囲であることが望ましい。DSCにより測定したガラス転移温度(Tg)は、70℃以上、好ましくは90~200℃の範囲であることが望ましい。

【0153】25℃で測定した屈折率 $n_D$ (B)は、通常1.500~1.650、好ましくは1.510~1.600の範囲であることが望ましい。また、ヨウ素価は、30以下であることが望ましい。

【0154】[B-2]環状オレフィンの開環重合体、および[B-3]環状オレフィンの開環重合体の水添物の135℃デカリン中での極限粘度 $[\eta]$ は、0.1~5.0dl/g、好ましくは0.15~4.5dl/gの範囲であることが望ましい。

【0155】DSCにより測定したガラス転移温度(Tg)は、70℃以上、好ましくは90~200℃の範囲であることが望ましい。25℃で測定した屈折率 $n_D$ (B)は、通常1.500~1.650、好ましくは1.510~1.600の範囲であることが望ましい。

【0156】また、ヨウ素価は、30以下であることが望ましい。本発明に係る環状オレフィン系重合体組成物は、上記環状オレフィン系重合体[A]と、上記環状オレフィン系重合体[B]とからなり、環状オレフィン系重合体[A]の屈折率 $n_D$ (A)と、環状オレフィン系重合体[B]の屈折率 $n_D$ (B)との差 $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$ が0.015以下、好ましくは0.012以下、さらに好ましくは0.010以下である。

【0157】環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]の屈折率の差 $\Delta n_D = |n_D(A) - n_D(B)|$ が0.015を超えると、得られる組成物の透明性が損なわれることがある。

【0158】また、本発明に係る環状オレフィン系重合体組成物では、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]との比率([A]/[B]、重量比)が8/92~40/60([A]と[B]の合計が100)、好ましくは10/90~40/60であることが望ましい。

【0159】このような環状オレフィン系重合体組成物は、たとえば下記のような方法により調製することができる。

(1)別個に製造した環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]を押出機、ニーダーなどを用いて機械的にブレンドする方法。

【0160】(2)環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]を適当な溶媒(たとえば、ヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのよ

うな飽和炭化水素;トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素など)に溶解してブレンドする方法(溶液ブレンド法)。

【0161】(3)環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]をそれぞれ別の重合器で合成して、得られた共重合体を別の容器でブレンドする方法。

【0162】このようにして得られた環状オレフィン系重合体組成物は、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]との屈折率の差が小さいため、透明性に優れており、また透明性、耐熱性および衝撃強度のバランスがよい。

【0163】本発明の環状オレフィン系重合体組成物は、上記のような環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを、有機過酸化物、および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下にラジカル反応させて得られる組成物であってもよい。

【0164】このようなラジカル反応は、有機過酸化物、必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下に、環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]をラジカル反応させることにより行われる。

【0165】ここで用いられる、有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサノンパーオキシドなどのケトンパーオキシド類;1,1-ビス(tert-ブチルパーオキシ)シクロヘキサン、2,2-ビス(tert-ブチルパーオキシ)オクタンなどのパーオキシケタール類;tert-ブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、2,5-ジメチルヘキサン-2,5-ジヒドロキシパーオキシド、1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシドなどのヒドロパーオキシド類;ジ-tert-ブチルパーオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン、2,5-ジエチル-2,5-ジ(tert-ブチルパーオキシ)ヘキサン-3などのジアルキルパーオキシド類、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシドなどのジアシルパーオキシド類;tert-ブチルパーオキシアセテート、tert-ブチルパーオキシベンゾエート、2,5-ジメチル-2,5-ジ(ベンゾイルパーオキシ)ヘキサンなどのパーオキシエステル類などを挙げるができる。

【0166】必要に応じて用いられるラジカル重合性多官能単量体としては、たとえばジビニルベンゼン、アクリル酸ビニル、メタクリル酸ビニル、トリアリールイソシアヌレート、ジアリールフタレート、エチレンジメタクリレートトリメチロールプロバントリメタクリレートなどを挙げるができる。

【0167】本発明において、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを、有機過酸化物、必要に応じてラジカル重合性多官能単量体の存在下に、ラジカル反応させて組成物を調製する場合は、

1個の反応器を用いて組成物を調製してもよく、また複数の反応器を用い、一方の反応器において環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを反応させ、他方の反応器において環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを反応させ、次いでこの両者をブレンドすることにより、最終的な組成物としてもよい。

【0168】このようなラジカル反応において、有機過酸化物は、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]との合計100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.05~5重量部の量で用いられ、また必要に応じて用いられるラジカル重合性多官能単量体は、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]との合計100重量部に対して、通常0.01~15重量部、好ましくは0.1~10重量部の量で用いられる。

【0169】環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とをラジカル反応させる際には、有機過酸化物が分解する温度で反応させることが望ましい。反応に際しては、各原料を同時に混合して反応させることもできるが、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを混合した後、有機過酸化物、必要に応じてラジカル重合性多官能単量体を混合して反応させる方法が好ましい。なお有機過酸化物は、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とが充分混合された状態で添加することが望ましい。

【0170】環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とを混合するには、別個に製造した環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]を押出機などで機械的にブレンドする方法、または環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]を適当な溶媒（たとえば、ヘプタン、ヘキサン、デカン、シクロヘキサンのような飽和炭化水素；トルエン、ベンゼン、キシレンのような芳香族炭化水素など）に充分溶解してブレンドする方法（溶液ブレンド法）、さらには環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]を別個の重合器で合成して、得られた共重合体を別の容器でブレンドする方法などが採用できる。

【0171】こうして得られた環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]との混合物に、有機過酸化物、および必要に応じてラジカル重合性多官能単量体を加えてブレンドし、有機過酸化物が分解する温度で反応させる。

【0172】このようなラジカル反応は、原料の混合物が熔融した状態で行うこともでき、または原料の混合物を溶媒に溶解した溶液状態で行うこともできる。溶液状態でラジカル反応を行う場合は、ミキシングロール、パンバリーミキサー、押出機、ニーダ、連続ミキサーなど

の混練り装置を用いて、原料の混合物を熔融混合して反応させる。ラジカル反応は、有機過酸化物の1分半減期の温度以上、通常150~300℃、好ましくは170~270℃の温度で、通常10秒~30分間、好ましくは3~10分間行うことが望ましい。

【0173】溶液状態でラジカル反応を行う場合に使用する溶媒としては前記溶液ブレンド法で用いた溶媒と同様の溶媒を用いることができる。ラジカル反応は、有機過酸化物の10分半減期の温度以上、通常50~300℃の温度で、通常10秒から2時間行うことが望ましい。

【0174】上記のようにして得られた反応生成物からは、溶媒を蒸留などの方法により除去することにより組成物が得られる。このように環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とをラジカル反応させると、有機過酸化物が分解してラジカル反応が起こり、環状オレフィン系重合体[A]と、環状オレフィン系重合体[B]とが部分的に高分子間結合反応するため、透明性、耐衝撃性に優れた反応生成物が得られるものと推定される。

【0175】そして環状オレフィン系重合体[A]および環状オレフィン系重合体[B]に二重結合が存在する場合、あるいはラジカル重合性多官能単量体から導かれる構成単位が存在する場合は、さらに結合反応が起こりやすくなり、透明性、耐衝撃性により優れた反応生成物が得られる。

【0176】この組成物は単独で使用することはもちろん、他の透明性樹脂にブレンドして用いることも可能である。本発明で提供される環状オレフィン系重合体組成物は、周知の方法によって成形加工される。たとえば、単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、円錐型二本スクリュウ押出機、コニーダー、プラティフィケーター、ミクストルーダー、二軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などにより押出成形、射出成形、ブロー成形、回転成形される。

【0177】また本発明の環状オレフィン系重合体組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で、該組成物の衝撃強度をさらに向上させるためにゴム成分を配合したり、耐熱安定剤、耐候安定剤、帯電防止剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、防曇剤、滑剤、染料、顔料、天然油、合成油、ワックスなどを適宜配合することができる。

【0178】たとえば、任意成分として配合される安定剤として具体的には、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン、β-(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオン酸アルキルエステル、2,2'-オキザミドビス[エチル-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)]プロピオネートなどのフェノール系酸化防止剤；ステアリン酸

亜鉛、ステアリン酸カルシウム、12-ヒドロキシステアリン酸カルシウムなどの脂肪酸金属塩；グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンジステアレート、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレートなどの多価アルコールの脂肪酸エステルなどを挙げることができる。

【0179】これらは単独で配合してもよいが、組み合わせて配合してもよく、たとえば、テトラキス[メチレン-3(3,5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンとステアリン酸亜鉛およびグリセリンモノステアレートとの組合せなどを例示することができる。

【0180】本発明では特に、フェノール系酸化防止剤および多価アルコールの脂肪酸エステルとを組み合わせ用いることが好ましく、該多価アルコールの脂肪酸エステルは3価以上の多価アルコールのアルコール性水酸基の一部がエステル化された多価アルコール脂肪酸エステルであることが好ましい。このような多価アルコールの脂肪酸エステルとしては、具体的には、グリセリンモノステアレート、グリセリンモノラウレート、グリセリンモノミリステート、グリセリンモノバルミテート、グリセリンジステアレート、グリセリンジラウレート等のグリセリン脂肪酸エステル、ペンタエリスリトールモノステアレート、ペンタエリスリトールモノラウレート、ペンタエリスリトールジラウレート、ペンタエリスリトールジステアレート、ペンタエリスリトールトリステアレート等のペンタエリスリトールの脂肪酸エステルが用いられる。このようなフェノール系酸化防止剤は、環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部、さらに好ましくは0~2重量部の量で用いられ、また多価アルコールの脂肪酸エステルは環状オレフィン系樹脂100重量部に対して0~10重量部、好ましくは0~5重量部の量で用いられる。

【0181】また本発明においては、本発明の目的を損なわない範囲で、環状オレフィン系ランダム共重合体組成物にシリカ、ケイ藻土、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、軽石粉、軽石パルーン、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、ドロマイト、硫酸カルシウム、チタン酸カリウム、硫酸バリウム、亜硫酸カルシウム、タルク、クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、グラファイト、アルミニウム粉、硫化モリブデン、ボロン繊維、炭化ケイ素繊維、ポリ炭素数2以上の $\alpha$ -オレフィン繊維、ポリプロピレン繊維、ポリエステル繊維、ポリアミド繊維等の充填剤を配合してもよい。

【0182】

【発明の効果】本発明に係る環状オレフィン系重合体組

成物は、耐衝撃性、透明性、耐熱性に優れ、しかもこれらのバラスにも優れている。

【0183】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0184】なお本発明では、各種物性値の測定および評価は下記のように行った。

(1) 極限粘度 ( $[\eta]$ )

135℃、デカリン溶液中でウベローデ型粘度計を用いて測定した。

(2) ガラス転移点 (Tg)

セイコー電子社製、DSC-220C、を用いてN<sub>2</sub>雰囲気下、10℃/分の昇温速度で測定した。

(3) 屈折率

アッペの屈折率計 (D線、589nm) を用い、25℃で測定した。

(4) ポリマー中のモノマー組成比

<sup>13</sup>C-NMRにより測定した。

(5) ヨウ素価

JIS K3331に準じ、一塩化ヨウ素法により測定した。

(6) 試験片の作成

東芝機械 (株) 製射出成形機IS50EPNおよび所定の試験片金型を用い、以下の成形条件で成形した。

【0185】なお試験片は成形後室温で48時間放置後測定に供した。

成形条件：

シリンダ温度：260℃、

金型温度：60℃、

射出圧力1次/2次=1000/800kg/cm<sup>2</sup>

(7) 光線透過率

島津製作所製分光光度計MPS-2000を用い、厚さ2mmのプレスシートをサンプルとして測定した可視スペクトルの波長780nmにおける透過率を光線透過率とした。

(8) Izod衝撃強度

ASTM D256に準じて測定した。

【0186】試験片形状：5/2×1/8×1/2インチ (ノッチ付き)

試験温度：23℃

(9) 熱変形温度 (HDT)

ASTM D648に準じて行った。

【0187】試験片形状：5×1/4×1/2インチ  
荷重：264psi

【0188】

【製造例】

【共重合体aの合成】バナジウム系触媒を用いて、エチレンと、テトラシクロ [4.4.0.1<sup>2,6</sup>.1<sup>7,10</sup>] -3-ドデセン (以下「TCD」と略記することがある) との共重合

を下記方法により連続的に行った。

【0189】攪拌翼を備えた1リットルのガラス製重合器上部からTCDのシクロヘキサン溶液を、重合器内におけるTCDの供給濃度が60g/リットルとなるように、連続的に供給した。また重合器上部から触媒として、VO(O・エチル)Cl<sub>2</sub>のシクロヘキサン溶液を、重合器内でのバナジウム濃度が0.5ミリモル/リットルとなるように、エチルアルミニウムセスキクロリド(A1(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>)のシクロヘキサン溶液を重合器内でのアルミニウム濃度が4.0ミリモル/リットルとなるようにそれぞれ重合器内に連続的に供給した。また重合系にバブリング管を用いてエチレンを36.0リットル/時間、窒素を35.0リットル/時間、水素を1.0リットル/時間の量で供給した。

【0190】重合器外部に取り付けられたジャケットに熱媒体を循環させて重合系を10℃に保持しながら共重合反応を行った。上記共重合反応によって生成する共重合体の重合溶液を重合器上部から、重合器内の重合液が常に1リットルになるように(すなわち平均滞留時間が0.5時間となるように)連続的に抜き出した。この抜き出した重合液に、シクロヘキサン/イソプロピルアルコール(1:1)混合液を添加して重合反応を停止させた。その後、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と重合液とを1:1の割合でホモミキサーを用い強撹拌下で接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置した後、水相を分離除去した後、さらに蒸留水で2回水洗を行い、重合液相を精製分離した。

【0191】次いで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ共重合体を析出させた後、この固体部を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、共重合体中に存在する未反応のTCDを抽出するためこの固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0192】以上のようにして、得られたエチレン・TCD共重合体は、極限粘度 $[\eta]$ ; 0.53dl/g、Tg; 140℃であり、TCD含有量は36.5モル%であり、ヨウ素価は0.1gヨウ素/100gであった。これらの結果を表1に示した。

【0193】[共重合体bの合成] トルエン239mlを装入した1リットルステンレス製オートクレーブに、常温、窒素気流下でノルボルネン(以下「NB」と略記することがある)(134g)を加え、5分間撹拌を行った。続いて、撹拌しながら常圧でエチレンを流通させ系内をエチレン雰囲気とした。オートクレーブの内温を70℃に保ち、エチレンにて内圧が4kg/cm<sup>2</sup>となるように加圧した。10分間撹拌した後、先に用意

したエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドとメチルアルモキサンを含むトルエン溶液から5.2mlを系内に添加することによって、エチレン、NBの共重合反応を開始させた。このときの触媒濃度は、全系に対してエチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロリドが0.10mmol/リットルであり、メチルアルモキサンが20mmol/リットルである。

【0194】重合中、系内にエチレンを連続的に供給することにより、内圧を4kg/cm<sup>2</sup>に保持した。20分後、重合反応をイソプロピルアルコールを添加することにより停止した。脱圧後、ポリマー溶液を取り出し、水1リットルに対し濃塩酸5mlを添加した水溶液と1:1の割合でホモミキサーを用い強撹拌下に接触させ、触媒残渣を水相へ移行させた。この接触混合液を静置したのち、水相を分離除去し、さらに蒸留水で水洗を2回行い、重合液相を精製分離した。

【0195】次いで精製分離された重合液を3倍量のアセトンと強撹拌下で接触させ、共重合体を析出させた後、固体部(共重合体)を濾過により採取し、アセトンで十分洗浄した。さらに、ポリマー中に存在する未反応のNBを抽出するため、この固体部を40g/リットルとなるようにアセトン中に投入した後、60℃で2時間の条件で抽出操作を行った。抽出処理後、固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0196】以上のようにして、得られたエチレン・ノルボルネン共重合体は、極限粘度 $[\eta]$ ; 0.60dl/g、Tg; 151℃であり、NB含量は47.0モル%であった。さらに、得られた共重合体のヨウ素価は0.2であった。結果を表1に示した。

【0197】[共重合体cの合成] 共重合体aの合成において、ジエンとしてエチリデンノルボルネン(以下「ENB」と略記することがある)を0.9グラム/リットルとなるように、またエチレンを36.0リットル/時間、窒素を35.0リットル/時間、水素を1.0リットル/時間の量で供給した以外は、共重合体aの場合と同様に重合を行った。結果を表1に示した。

【0198】[共重合体d~gの合成] 共重合体aの合成において、環状オレフィンとしてTCDに代えて5-フェニルビシクロ[2,2,1]ヘプト-エン(以下「PhBH」と略記することがある)を表1の供給濃度となるように供給し、窒素と水素を表1の量で供給した以外は、共重合体aと同様に合成を行った。結果を表1に示した。

【0199】[共重合体hの合成] 共重合体aの合成において、環状オレフィンとしてTCDに代えてNBを用い、かつNBを表1の供給濃度となるように供給し、窒素と水素を表1の量で供給した以外は、共重合体aと同様に合成を行った。結果を表1に示した。

【0200】[共重合体iの合成] 共重合体dの合成に

において、PhBHとENBを表1の供給濃度となるように供給し、窒素と水素を表1の量で供給した以外は共重合体aと同様にして合成を行った。結果を表1に示した。

#### 【0201】

【実施例1】共重合体e（[A]成分）のペレットを400.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1600.0g秤量し、窒素雰囲気下ポリ袋中にてよく混合し、2時間窒素置換を行った。混合物を二軸押出機（プラスチック工学研究所製BT-30）により、シリ

ンダー最高温度260℃、滞留時間1分にて熔融ブレンドし、ペレタイザーにてペレット化した。

【0202】得られたペレットを成形し、評価を行った。2mm厚シートの光線透過率は75%、Izod衝撃強度は7.1kg・cm/cmであり、264psi下での熱変形温度は122℃であった。結果を表2に示した。

#### 【0203】

【実施例2】実施例1において、共重合体e（[A]成分）のペレットを600.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1400.0g用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

#### 【0204】

【実施例3】実施例1において、共重合体d（[A]成分）および共重合体b（[B]成分）を用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

#### 【0205】

【実施例4】実施例1において、[B]成分として共重合体bを用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

#### 【0206】

【実施例5】実施例1において、共重合体f（[A]成分）のペレットを500.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1500.0g用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

#### 【0207】

【比較例1】実施例1において、共重合体g（[A]成分）のペレットを400.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1600.0g用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

【0208】[A]成分のTgが請求の範囲からはずれた場合は、組成物の衝撃強度が低いことが示された。

#### 【0209】

【比較例2】実施例1において、共重合体g（[A]成分）のペレットを600.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1400.0g用いた以外は、実施例

1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

【0210】[A]成分のTgが請求の範囲からはずれた場合は、[A]成分の量が増加しても組成物の衝撃強度が低いことが示された。

#### 【0211】

【比較例3】実施例1において、共重合体h（[A]成分）のペレットを400.0g、共重合体a（[B]成分）のペレットを1600.0g用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

【0212】[A]成分と[B]成分の屈折率の差が大きいと、透明性が劣ることが示された。

#### 【0213】

【比較例4】実施例1において、共重合体h（[A]成分）のペレットを400.0g、共重合体b（[B]成分）のペレットを1600.0g用いた以外は、実施例1と同様にしてブレンドを行った。結果を表2に示した。

【0214】[A]成分と[B]成分の屈折率の差が大きいと、透明性が劣ることが示された。

#### 【0215】

【実施例6】乾燥窒素雰囲気下で、1リットルのガラス製フラスコに、共重合体i（[A]成分）を3.0g、共重合体c（[B]成分）を12.0g仕込み、オルトジクロロベンゼン470mlを加え、160℃に加熱することにより、完全に溶解させ、ポリマー溶液とした。

【0216】日本油脂製パークミルD（ジクミルパーオキシド、以下「DCP」と略記することがある）0.15gを30mlのオルトジクロロベンゼンに溶解させておいた。

【0217】160℃で攪拌下に、DCPの溶液をポリマー溶液に30分かけて滴下し、ラジカル反応を開始した。その後160℃で反応を継続させ、滴下終了から2時間後に加熱をやめ、常温まで放冷した。

【0218】続いて、ポリマー溶液を強攪拌下で大量のアセトンと接触させることにより、反応生成物を析出させた。濾過により白色固体のみを分離し、大量のアセトンで洗浄することにより、残留している未反応のDCPを除去した。固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0219】以上のようにして得られた環状オレフィン系重合体組成物は、光線透過率は87%、Izod衝撃強度は5.1kg・cm/cm、熱変形温度が120℃であった。結果を表3に示した。

#### 【0220】

【実施例7】実施例6において、DCPを供給しなかったこと以外は実施例6と同様にして組成物を製造した。結果を表3に示した。

#### 【0221】

【実施例8】乾燥窒素雰囲気下で、1リットルのガラス製フラスコに、共重合体d（[A]成分）を3.0g、共重合体b（[B]成分）を12.0g仕込み、オルトジクロロベンゼン440mlを加え、160℃に加熱することにより、完全に溶解させ、ポリマー溶液とした。

【0222】DCP0.15gを30mlのオルトジクロロベンゼンに溶解させておいた。これと別に、和光純薬製ジビニルベンゼン（以下「DVB」と略記することがある）0.30gを30mlのオルトジクロロベンゼンに溶解させておいた。

【0223】160℃で攪拌下に、DCPの溶液およびDVBの溶液を上記ポリマー溶液に30分かけて滴下し、ラジカル反応を開始した。その後160℃で反応を継続させ、滴下終了から2時間後に加熱をやめ、常温まで放冷した。

【0224】続いて、ポリマー溶液を強攪拌下で大量のアセトンと接触させることにより、反応生成物を析出させた。濾過により白色固体のみを分離し、大量のアセトンで洗浄することにより、残留している未反応のDC

P、DVBを除去した。固体部を濾過により採取し、窒素流通下、130℃、350mmHgで12時間乾燥した。

【0225】評価結果を表3に示した。

【0226】

【実施例9】共重合体e（[A]成分）のペレットを400.0g、共重合体a（[B]成分）を1600.0g、日本油脂製パーヘキシン25B（商標）（以下「PH25B」と略記することがある）4gおよびDVB8gの割合で添加し、窒素雰囲気下ポリ袋中にてよく混合し、2時間窒素置換を行った。混合物を二軸押出機（プラスチック工学研究所製BT-30）により、シリンダー最高温度260℃、滞留時間1分にて熔融反応させ、ペレタイザーにてペレット化した。得られたペレットを成形し、評価を行った。

【0227】結果を表3に示した。

【0228】

【表1】

表 1

	共重合体	環状オレフィン		ジエン		ガス供給量(l/hr)		ポリマー濃度 (g/l)	環状オレフィン含有量 (モル%)	Tg (°C)	極限粘度 [η] (dl/g)	IV	屈折率
		種類	供給量 (g/l)	種類	供給量 (g/l)	エチレン	窒素 酸素						
成分	a	TCD	60.0	—	—	36.0	35.0	1.0	48.0	36.5	140	0.53	1.543
	b	NB	335.0	—	—	(圧力 4 kg/cm <sup>2</sup> )		67.0	47.0	151	0.60	0.2	1.532
	c	TCD	60.0	ENB	0.9	36.0	35.0	1.0	47.1	35.1	135	0.55	1.541
成分	d	PhBH	9.6	—	—	30.0	9.0	1.0	23.8	5.5	-5	1.41	1.532
	e	PhBH	11.2	—	—	30.0	9.0	1.0	24.5	8.6	-1	0.93	1.538
	f	PhBH	11.9	—	—	30.0	9.8	0.2	24.8	12.1	2	1.38	1.541
	g	PhBH	25.5	—	—	30.0	9.8	0.2	27.1	18.3	29	0.91	1.552
	h	NB	7.8	—	—	30.0	9.0	1.0	24.5	12.4	-7	1.13	1.515
	i	PhBH	13.1	ENB	0.6	30.0	9.5	0.5	25.0	12.5	3	1.11	1.539

共重合体 a, c ~ h は、VO(OEt)Cl<sub>2</sub>/AlEt<sub>1.5</sub>Cl<sub>1.5</sub>=0.5/4.0mM で合成。

共重合体 b は、Et(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>=0.1/20mM で合成。

\*1: g ヲウ素/100 g

[表 2]

表 2

	[A] 成分	[B] 成分	[A]/[B] (重量比)	屈折率の 差 $\Delta n_0$	光線透過率 (%)	l z o d *2	HDT (℃)
実施例 1	共重合体 e	共重合体 a	20/80	0.005	75	7.1	122
実施例 2	共重合体 e	共重合体 a	30/70	0.005	73	51.3	121
実施例 3	共重合体 d	共重合体 b	20/80	0	88	5.1	122
実施例 4	共重合体 e	共重合体 b	20/80	0.006	71	6.4	121
実施例 5	共重合体 f	共重合体 a	25/75	0.002	85	17.2	122
比較例 1	共重合体 g	共重合体 g	20/80	0.009	73	1.8	122
比較例 2	共重合体 g	共重合体 a	30/70	0.009	70	1.8	120
比較例 3	共重合体 h	共重合体 a	20/80	0.028	8	9.3	118
比較例 4	共重合体 h	共重合体 b	20/80	0.017	10	10.5	121

\*2: kg·cm/cm

【0230】

【表3】

表 2 (続き)

	[A] 成分	[B] 成分	[A]/[B] 重量比	屈折率 $\Delta n_D$	有機過酸化物 種類 量*3	架橋助剤 種類 量*3	光線透過率 (%)	I z o d #2	H D T (°C)
実施例 6	共重合体 i	共重合体 c	20/80	0.002	DCP 1.0	なし -	87	5.1	120
実施例 7	共重合体 i	共重合体 c	20/80	0.002	なし	なし -	75	3.9	122
実施例 8	共重合体 d	共重合体 b	20/80	0	DCP 1.0	DVB 2.0	89	5.3	119
実施例 9	共重合体 e	共重合体 a	20/80	0.005	PH25B 0.2	DVB 0.4	82	7.1	120

#2: k g · c m / c m

#3: g / 100 g ポリマー